

Poröse organische Netzwerke zur selektiven CO₂ Speicherung und Separation von Gasgemischen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

an der Fakultät Biologie, Chemie und Geowissenschaften

der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Nadine Popp

geboren in Schweinfurt

Bayreuth, 2015

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2010 bis Dezember 2015 in Bayreuth am Lehrstuhl Anorganische Chemie III unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Jürgen Senker angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat).

Dissertation eingereicht am: 18.12.2015

Zulassung durch die Promotionskommission: 20.01.2016

Wissenschaftliches Kolloquium: 17.06.2016

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Stefan Schuster

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Jürgen Senker (Erstgutachter)

Prof. Dr. Bettina Lotsch (Zweitgutachterin)

Prof. Dr. Georg Papastavrou (Vorsitz)

Prof. Dr. Peter Strohmriegl

So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig,
man muß sie für fertig erklären,
wenn man nach Zeit und Umständen
das Mögliche getan hat.

(Johann Wolfgang von Goethe)

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Prof. Dr. Jürgen Senker für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis, die Möglichkeit, dieses interessante Thema bearbeiten zu können, das bereitgestellte Vertrauen und die guten Arbeitsbedingungen bedanken.

Desweiteren möchte ich mich bei Prof. Dr. Bettina Lotsch, Stephan Hug, Katharina Schwinghammer (LMU München) für die vielen Diskussionen und Anregungen bedanken, die mir trotz der großen Distanz sehr geholfen haben.

Ein ganz besonderer Dank geht an Dr. Renée Siegel und Beate Bojer für die unzähligen NMR-Messungen. Ohne euch wäre ein großer Teil dieser Arbeit nicht möglich gewesen. Außerdem danke ich ganz herzlich Lena Geiling aus dem Lehrstuhl ACI für ihre unermüdliche Unterstützung bei den Gasadsorptionsmessungen und ihrer Geduld mit mir. Meine Arbeit wäre ohne sie um viele Ergebnisse ärmer. Außerdem möchte ich noch Dominik Greim für die DFT-Berechnungen, Maria Mesch für die Hilfe bei den Auswertungen der NMRs, Christoph (Klaus) Klumpen für das Korrekturlesen und die vielen Diskussionen danken. Ganz besonderer Dank geht auch an Paul Niemietz, der mir in vielen Situationen hilfreich zur Seite gestanden, mich jederzeit aufgebaut hat, sowohl meine guten, wie auch schlechten Launen geduldig ertragen hat, immer für eine Überraschung gut war und mich immer mit Kuchen versorgt hat. Außerdem möchte ich dem "alten Labor da hinten", bestehend aus Mario Liebl und Marko Schmidt, für die kuriose aber dennoch immer wieder lehrreiche und niemals langweilige Zeit in meiner Anfangsphase am Lehrstuhl bedanken. Weiterhin möchte ich jeder einzelnen Person der Arbeitskreise AC1 und AC3 sowohl die Hilfe, als auch für die angenehme Atmosphäre danken. Es hat immer Spaß gemacht, mit euch zu arbeiten und zu leben. Ich werde die Kaffeepausen und den "Grillinger" sehr vermissen.

Zusätzlich möchte ich mich bei allen Freuden für die vielen schönen und feucht fröhlichen Abende bedanken. Diese Zeit wird für immer in guter Erinnerung bleiben. Ich danke meinen Eltern dafür, dass sie mich allem unterstützt haben und immer für mich da gewesen sind. Zum Schluss möchte ich mich bei meinem Lebensgefährten Bastian bedanken. Du hast mich nicht nur in der Promotion, sondern auch im Studium, nach jedem Rückschlag immer wieder aufgefangen. Du hast immer zu mir gestanden und immer an mich geglaubt. Ohne dich wäre ich nicht da, wo ich jetzt bin. Ich kann mich glücklich schätzen einen Menschen wie dich gefunden zu haben.

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1	Zusammenfassung	1
Kapitel 2	Summary	5
Kapitel 3	Einleitung.....	9
3.1.	Einführung.....	9
3.2.	Ziel der Doktorarbeit.....	13
Kapitel 4	Theoretische Grundlagen	17
4.1.	Charakterisierung durch Gasadsorption	17
4.1.1.	Allgemeine Einführung	17
4.1.2.	Adsorptionsmechanismus	19
4.1.3.	Oberflächenauswertung	24
4.1.4.	Porenvolumen und Porengrößenverteilung	27
4.1.5.	Adsorptionswärme	29
4.1.6.	Selektivitätsbestimmung.....	30
4.2.	Festkörper-NMR-Spektroskopie	34
4.2.1.	Grundlagen der Festkörper-NMR-Spektroskopie.....	34
4.2.2.	Methoden in der Festkörper-NMR-Spektroskopie.....	39
4.3.	Poröse organische Polymere (POP).....	42
4.3.1.	Kristalline poröse organische Polymere	45
4.3.1.1.	Covalent organic frameworks COFs.....	45
4.3.2.	Amorphe poröse organische Polymere	47
4.3.2.1.	Schiff Base Netzwerke.....	48
4.3.2.2.	Azoverlinkte poröse Netzwerke.....	50
4.3.3.	Anwendungsgebiete der porösen organischen Polymere	52
Kapitel 5	Ergebnisse und Diskussion.....	57
5.1.	Poröse iminbasierte Netzwerke (PIN).....	57
5.1.1.	Synthese und Struktur.....	57
5.1.2.	Gasadsorptionseigenschaften	66

5.1.3.	Gasspeicherung und Selektivität	70
5.2.	Aminverbrückte heptazin- und triazinbasierte poröse Polymere	78
5.2.1.	Synthese und Struktur	78
5.2.2.	Gasadsorptionseigenschaften	87
5.2.3.	Gasspeicherung und Selektivität	92
5.3.	Poröse organische azo-Polymere (azo-POP)	102
5.3.1.	Synthese und Struktur	102
5.3.2.	Gasadsorptionseigenschaften	111
5.3.3.	Gasspeicherung und Selektivität	116
Kapitel 6	Vergleichende Diskussion	127
Kapitel 7	Experimenteller Teil	135
7.1.	Material und Methoden	135
7.1.1.	Allgemeine Hinweise	135
7.1.2.	Infrarotspektroskopie (IR)	136
7.1.3.	Elementaranalyse (EA)	137
7.1.4.	Röntgendiffraktometrie (XRD)	137
7.1.5.	Thermogravimetrie (TGA)	137
7.1.6.	NMR Spektroskopie	137
7.1.7.	Gasadsorption	139
7.1.8.	Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie (REM)	140
7.1.9.	UV-VIS Spektrometer	140
7.1.10.	DFT Simulations Methode	140
7.2.	Synthesevorschriften	141
7.2.1.	Synthese der Imin-Polymere	141
7.2.2.	Synthese der azo-verlinkten porösen organischen Polymere (azo-POP)	142
7.2.3.	Synthese der heptazin-basierten porösen Polymere (HPP)	146
7.2.4.	Synthese der triazinbasierten porösen Polymere (TPP)	148
7.2.5.	Monomersynthese	150

Kapitel 8	Literaturverzeichnis.....	161
Kapitel 9	(Eidesstattliche) Versicherungen und Erklärungen	173

Kapitel 1

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue poröse organische Netzwerke synthetisiert und hinsichtlich ihrer Eigenschaften zur CO_2 Separation von Gasmischungen untersucht. Dabei wurden zwei verschiedene Strategien für eine Optimierung der Aufnahmekapazität von CO_2 angewandt. Zum einen spielte die Herstellung von Porennetzwerken mit einer hohen Oberfläche eine große Rolle. Dies wurde durch die Wahl geeigneter, strukturell unterschiedlicher Bausteine ermöglicht. Dazu wurden Elemente verwendet, welche einen sterischen Anspruch mit sich bringen oder diesen bei der Generierung der Polymere erzeugen. Zum anderen war die Einbringung von Funktionen in das Netzwerk, welche eine hohe Affinität zu CO_2 zeigen, ein Schlüsselement bei der Entwicklung der Materialien. Umgesetzt wurde dies durch die Verwendung von stickstoffreichen Monomeren, die aufgrund von starken Quadrupol-Dipol und Quadrupol-Quadrupol Wechselwirkungen ein hohes Adsorptionspotential von CO_2 besitzen. Außerdem können die bei der Netzwerksynthese ausgebildete Bindung nicht nur als Verbrückungseinheit dienen, sondern ebenfalls eine attraktive Funktion zur Adsorption von CO_2 darstellen.

In dieser Arbeit konnten drei Polymergruppen mit unterschiedlichen Verknüpfungsmustern synthetisiert werden und auf ihre potentielle Anwendung in der Gasseparation von CO_2/N_2 und CO_2/CH_4 Mischungen untersucht werden.

Poröse iminbasierte Polymere

Für die erste Polymerklasse wurde die Schiffbase Chemie angewandt, um somit ein Netzwerk mit einer Iminbindung ($\text{C}=\text{N}$) zu erhalten. Als Grundbaustein der Polymere wurde das 2,4,6-Aminophenyl-1,3,5-triazin eingesetzt. Desweiteren wurden die Aldehydmonomere 9,10-Anthracene-dicarboxaldehyd (PIN1) und 4,4',4'',4'''-Methantetrakisbenzaldehyd (PIN2) zur Synthese der Netzwerke verwendet. Die Polymere wurden durch eine einfache Polykondensation mit DMSO als hochsiedendes Lösemittel hergestellt. Bei der Durchführung der Synthese war es von besonderer Bedeutung Parameter wie Temperatur, Konzentration der Anfangslösung, Syntheseverlauf, Reaktionszeit und verwendetes Lösemittel exakt einzustellen, da sonst keine Porosität zu erhalten war. Mit Hilfe der strukturellen Charakterisierung der Polymere

mittels NMR, FT-IR und Elementaranalyse konnte eine erfolgreiche Umsetzung zum Iminnetzwerk nachgewiesen werden. Desweiteren konnte mit den angewandten Methoden ein Einfluss des Lösemittels DMSO auf die Iminbindung aufgezeigt werden. Das eingesetzte Lösemittel bewirkt eine Protonierung des gebildeten Imins, wobei eine Schwefeleinheit als Gegenion fungiert und somit eine ionische Struktur hervorruft. Dieser Effekt tritt allerdings nur beim Einsatz des Lösemittels DMSO ein, da Vergleichspolymere mit DMF als Reaktionslösemittel (PIN1_2) keine Protonierung der Iminbindung aufwiesen.

Die Protonierung der Iminfunktion hat einen direkten Einfluss auf die Gasadsorptionseigenschaften der Polymere. Durch den erweiterten Platzbedarf im Netzwerk, bedingt durch das benötigte Gegenion, ergibt sich eine Art Porenblockade, wodurch Gasmoleküle erschwert in das Netzwerk eindringen und in diesem diffundieren können. Direkt zu beobachten war dies anhand der erhaltenen moderaten Oberflächen des aus DMSO synthetisierten Iminpolymers. Trotz der eher mittelmäßigen Oberflächen ist eine CO_2 Aufnahme von bis zu $1,8 \text{ mmol g}^{-1}$ möglich. Ebenfalls zeigen die Polymere aus der Synthese mit DMSO gute CO_2/N_2 Selektivitäten von 30. Besonders hohe Selektivitäten (8 bis 12 bei 0°C) konnten in der Separation von CO_2/CH_4 Gasgemischen erzielt werden. Dabei ist besonders auffällig, dass die Selektivitäten in der Anwendung der Methanveredelung stark von der molaren Zusammensetzung des Gasgemisches abhängig sind. Der stärkste Einfluss der Protonierung auf die Eigenschaften des Netzwerkes ist bei der Wasserdampfadsorption zu beobachten. Hierbei wurde bei den ionischen, aus DMSO synthetisierten Polymeren, aufgrund der deutlich stärker polaren Natur eine höhere Aufnahme an Wasserdampf verzeichnet.

Aminverbrückte heptazin- und triazinbasierte poröse Polymere

Eine weitere Klasse der Polymernetzwerke wurde basierend auf dem Baustein Cyamelurchlorid dargestellt, welcher mit verschiedenen Aryldiaminen mittels einer Polykondensation zur Reaktion gebracht wurde. Dadurch wurde ein NH-verlinktes Netzwerk erhalten. Damit die Stickstoffdichte eines Netzwerkes direkt mit den Adsorptionseigenschaften verglichen werden kann, wurden, analog zu den heptazinbasierten Polymeren (HPP), Netzwerke mit nur einer Triazineinheit (TPP) synthetisiert und charakterisiert. Die strukturelle Analyse zeigte eine erfolgreiche Umsetzung zu den gewünschten Polymeren. Bei den Untersuchungen zur Porosität mittels Argonisothermen war festzustellen, dass alle Netzwerke mäßige Oberflächen oder eine völlig unporöse Struktur aufwiesen. Im Gegensatz dazu, stehen die hohen Aufnahmewerte von CO_2 . Hierbei wurden sowohl für die HPP, als auch für die TPP Systeme sehr gute

CO₂ Adsorptionskapazitäten von 1,1 mmol g⁻¹ bis zu 2,5 mmol g⁻¹ erhalten. Der Vergleich der CO₂ Aufnahmewerte der HPP und TPP Systeme zeigt, dass trotz der sehr unterschiedlichen Stickstoffdichten geringfügige Unterschiede bis hin zu identischen Aufnahmekapazitäten vorlagen. Diese Beobachtung lässt daher den Schluss zu, dass nicht die Stickstoffdichte, sondern andere Faktoren, wie die Porengröße und Porenstruktur des Netzwerkes, einen deutlich größeren Einfluss auf die CO₂-Adsorptionseigenschaften haben. Diese Annahme konnte durch die Ergebnissen der Selektivitäten von CO₂/N₂ und CO₂/CH₄ untermauert werden. Unabhängig von den Oberflächen aus den Argonisothermen oder dem Stickstoffanteil im Netzwerk wurden für die CO₂/N₂ Selektivitäten ähnliche Faktoren erreicht. Dieser Effekt ist ebenfalls für CO₂/CH₄ Mischungen zu beobachten, wobei hier die sehr hohen Selektivitätsfaktoren von 29 besonders hervorzuheben sind.

Poröse organische azo-Polymere

Die dritte Netzwerkklasse der porösen Polymere wurde auf einer azofunktionellen Verlinkung aufgebaut. Dazu wurde sich einer Reaktion zwischen einer Nitrogruppe und einer Aminofunktion in Anwesenheit einer Base bedient. Der Linker Tetrakis(4-nitrophenyl)methan wurde dabei als Grundbaustein für alle Polymere eingesetzt. Um wiederum die Auswirkungen von Stickstoffeinheiten im Netzwerk auf die Adsorptionseigenschaft zu untersuchen, wurde zusätzlich ein im Vergleich zu den anderen Einheiten stickstoffärmes Monomer sowie die bereits literaturbekannten Verbindungen COP1 und COP3^{1,2} synthetisiert.

Die Charakterisierung der Strukturen zeigte sowohl bei den bekannten Polymeren, als auch bei den neuen Netzwerken eine erfolgreiche Umsetzung. Dennoch konnten bei der Reaktion Nebenprodukte, wie das Phenylhydroxylamin, beobachtet werden. Dadurch ist davon auszugehen, dass keine vollständige Quervernetzung stattgefunden hat. Eine Besonderheit war beim dem Melamin basierten System zu beobachten. Hierbei konnte keine Copolymerisation zwischen Nitro und Aminfunktion beobachtet werden. Die Analysenergebnisse legen nahe, dass eine Reaktion der Nitrobausteine untereinander stattgefunden hat.

Alle Polymere zeigten ein mikroporöses Verhalten mit einer engen Porengrößenverteilung. Erwartungsgemäß wiesen die Polymere recht hohe Oberflächen in einem Bereich von 274-748 m² g⁻¹ und sehr gute CO₂ Aufnahmekapazitäten auf. Der Vergleich der Ergebnisse mit den in dieser Arbeit synthetisierten literaturbekannten Polymeren und den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse zeigte, dass die Polymere erfolgreich reproduziert werden konnten. Für CO₂/N₂ Gasmischungen

konnten trotz der hohen Oberflächen und der hohen CO₂ Affinität der Netzwerke moderate Selektivitätswerte von 22 - 26 erhalten werden. Erhöhte Selektivitätseigenschaften wurden bei CO₂/CH₄ Gasmischungen beobachtet. Hierbei wurden Werte von 8 bis 11 bei 0 °C erzielt.

Desweiteren wurde, wie auch schon in den zuvor diskutierten Polymeren, durch die Erhöhung des Stickstoffgehaltes im Netzwerk kein Einfluss beobachtet.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass im Rahmen dieser Arbeit eine Reihe von potentiellen Materialien für die CO₂ Separation, besonders im Bereich der Methanveredelung, entwickelt werden konnten. Dabei kommen die Eigenschaften der Poren, wie Größe und Geometrie, deutlich mehr, als die Einführung von stickstoffhaltigen funktionellen Einheiten zum Tragen. Dennoch könnten genau diese Funktionen einen entscheidenden Beitrag in anderen Anwendungsbereichen, wie z. B. der Photokatalyse, liefern.

Kapitel 2

Summary

The present thesis deals with the synthesis of new porous organic networks and their CO₂ separation properties of gas mixtures. Two different strategies were applied to increase their adsorption capacities for CO₂. The first approach was to create a network with pores exhibiting a high surface area. This strategy was implemented by the use of suitable building blocks with different structures, for instance by utilizing units with a great steric hindrance or units, which create this effect, were used.

Implementing functional groups favored by CO₂ was found to be another key element to investigate new materials. This goal was realized by incorporating nitrogen rich monomers into the networks in order to get strong quadrupol-dipol and quadrupol-quadrupol interactions. These interactions are the cause for a higher CO₂ affinity of nitrogen rich monomers. Additionally, the bond, which was formed during the polymerization process, is not only acting as a linkage, but it also plays an integral role in the adsorption of CO₂. In this work three classes of polymers with different linkages were synthesized. These networks were investigated to determine their potential usage as gas separation materials for gas mixtures like CO₂/N₂ and CO₂/CH₄.

Porous imine based polymers

The first class of polymers is based on Schiff base chemistry to obtain networks with an imine (C=N) linkage. The basic building block of the polymers is the 2,4,6-aminophenyl-1,3,5-triazine. Additionally the aldehyde based monomers 9,10-anthracene-dicarboxaldehyde (PIN1) and 4,4',4'',4'''-methantetrakisbenzaldehyde (PIN2) were used. The networks were synthesized through a simple polycondensation in DMSO, a solvent with an adequately high boiling point. During the process the exact adjustment of several parameters, such as temperature, concentration, reaction time, synthesis process and solvent was important to obtain a porous material. It was crucial to verify successful monomer conversion by using characterization methods such as NMR, FTIR and elementary analysis. Furthermore, an influence of the solvent DMSO on the imine linkage was shown. The solvent affected protonation of the imine functional group, where the sulfur unit acts as the counter ion resulting in an ionic structure inside the network. This effect is only observable for the polymers

synthesized in DMSO. In comparable reactions conducted in DMF the polymer formed (PIN1_2) did not exhibit a protonated imine group.

The adsorption properties of the polymers are not directly dictated by the protonation of the imine function. The necessary counterion causes pores to be a block agent due to its increased space requirements. For that reason, penetration and diffusion of the gas molecules within the network is less pronounced. This effect reflected in the moderate surface areas observed for polymers synthesized in DMSO. However, CO₂ adsorption of 1,8 mmol g⁻¹ were detected. Additionally, these polymers exhibit great CO₂/N₂ selectivity with factors of about 30. In the separation of CO₂/CH₄ gas mixtures excellent selectivities factors in the range from 8 to 12 (at 0°C) could be achieved. Of particular note is that these selectivity factors show a strong dependence on the molar composition of the gas mixture. The strongest correlation between protonation of the network and its subsequent separation capability was found in water vapor adsorption. The polymers synthesized in DMSO adsorbed a greater amount of water due to the high polarity caused by the ionic groups.

Amine linked heptazine and triazine based polymers

Another class of polymer networks was synthesized by performing a polycondensation reaction of different aryldiamines and cyameluric chloride, yielding a NH-linked network. In addition to these polymers, triazine based networks (TPP) were synthesized and characterized. This step involved comparing the adsorption properties of both network types. Successful conversion of the building units into the polymers was proven by the structural analysis. All networks exhibit either moderate surface areas or are completely nonporous structures. In contrast to their low surface areas, a great CO₂ adsorption capability in the range of 1,1 mmol g⁻¹ to 2,5 mmol g⁻¹ was obtained for HPP, as well as for TPP systems. This result is unexpected because both systems exhibit different nitrogen contents within the network. Concluding that the amount of nitrogen within the network is not the dominating parameter concerning the adsorption of CO₂. Alternate factors, such as the pore size and the structure of the pore network have a much greater influence on the adsorption capacity. Investigation of selectivity for CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ gas mixtures confirms this assumption. All networks show similar selectivities independent from their surface areas and implemented nitrogen content. Especially the excellent CO₂/CH₄ selectivity factors of 29 have to be emphasized at this point.

Porous organic azo-polymers

The third class of porous polymers network was built up based on an azo-functional linkage. The networks were made by reactioning a nitro function and an amino group under basic conditions. For all polymers the monomer tetrakis(4-nitrophenyl)methane served as a basic building unit. To better evaluate of the effect of nitrogen bearing building blocks on the adsorption behavior, polymers with lower nitrogen contents as well as literature known compounds (COP1 and COP 2^{1,2}) have been produced.

After careful analysis successful conversion into polymers was observed for each structure. However, reaction byproducts, such as phenylhydroxylamine remained. This indicates that the formed network was not a fully cross-linked system. During the formation of melamine based polymer systems no copolymerisation occurred between the nitro- and aminofunctional group. From the analytical results an assumption can be made that the nitro functional groups react with each other. All polymers show a microporous structure with a narrow pore size distribution. As expected the networks exhibit great surface areas in a range of 274 - 748 m² g⁻¹ and very good CO₂ adsorption capacities. The previously published polymers were reproduced successfully. Despite of their great surface areas and very good CO₂ adsorption capacities, only moderate CO₂/N₂ selectivity factors were obtained. In contrast to this result, good selectivity values for CO₂/CH₄ ranging from 8 to 11 were achieved at 0 °C.

In conclusion, a number of potential materials for the CO₂ separation were developed in the scope of this thesis, especially with regard to methane "sweetening". In this context, the importance of pore properties, such as size and geometry, was found to be more pronounced than the incorporation of nitrogen rich functional groups. However, these functional units are expected to have more impact in other applications such as photocatalysis.

Kapitel 3

Einleitung

3.1. Einführung

Das stetige Wachstum der Weltbevölkerung und die zunehmende Industrialisierung, auch in den sogenannten Schwellenländern, führt zu einem stetigen Anstieg des weltweiten Energiebedarfs.³ Dabei zeigen Prognosen, dass im Zeitraum von 2004 - 2030 der Energiekonsum um etwa 53 % ansteigen wird.⁴

Trotz der intensiven Forschung an erneuerbaren Energiequellen, wie z. B. Solarenergie, Energie aus Wind und Wasserkraft oder die Verwendung von Biomasse, ist die Nutzung von fossilen Brennstoffen noch zum heutigen Zeitpunkt ein Hauptlieferant für Energie. Dabei werden ca. 86 % des Energiebedarfes sowohl für den industriellen Sektor, als auch für den privaten Gebrauch, mit fossilen Brennstoffen betriebenen Kraftwerken gedeckt.⁵ Diese kostengünstige Energiequelle⁶ birgt allerdings zusätzlich zur vergänglichen und begrenzten Verfügbarkeit, den Nachteil der Emission des als Treibhausgas bekannten CO₂. Die Kohlenstoffdioxidkonzentration ist in den letzten Jahren von ~310 ppm auf 390 ppm gestiegen.⁷ Dieser enorme Anstieg des Treibhausgases in der Atmosphäre hat nicht nur eine allgemeine Erwärmung des Klimas zur Folge, sondern bewirkt auch eine Übersäuerung der Meere. So wird eine pH-Wert Erniedrigung in den oberen Schichten des Meeres für 2095 von 8,2 auf 7,8 vorhergesagt.⁷ Bedingt durch die massiven Folgen durch die steigende Emission des Treibhausgases CO₂ ist es notwendig CO₂ neutrale Energiequellen weiter zu fördern und zu entwickeln und auf langfristige Sicht die Gewinnung von Energie aus fossilen Brennstoffen vollständig zu ersetzen.

Bis diese neuen Energiequellen allerdings die Nachfrage komplett decken können, ist die Reduktion der CO₂ Emission vorerst von essenzieller Bedeutung. Hierbei liegt viel Potential im Ansatz der CO₂ Aufnahme und Speicherung (CCS, *carbon capture and sequestration*). Die *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) schätzt, dass der Einsatz der CCS Technologie einen Rückgang der CO₂ Emission aus Kraftwerken von 80 - 90 % bewirkt.^{8,9} Die Technologie der CCS beinhaltet verschiedene Schritte, wie die Adsorption oder das "Einfangen" des CO₂ direkt an der Entstehungsquelle, die Kompression des Gases, den Transport und schließlich die permanente Speicherung.⁸ Die dauerhafte Speicherung erfolgt durch eine Injektion von CO₂ in

sedimentäres Gestein wie *Salin aquifers* oder in ausgeschöpfte Öl und Gasfelder.⁶ Eine Alternative zur geologischen Speicherung bietet die Weiternutzung des CO₂ als Synthesebaustein. So könnte eine Konvertierung des Gases zu Methanol oder zur Herstellung von Pharmazeutika genutzt werden.⁴ Allerdings ist eine umfassende Weiterentwicklung von geeigneten Methoden zur effizienten Nutzung von CO₂ notwendig. Neben der langfristigen Speicherung des CO₂ ist die Adsorption und Separation des Gases ein wichtiger Schlüsselpunkt in der Technologie der CCS. Die relevanten Gebiete, welche in der der Filtration von CO₂ Gasgemischen eine tragende Rolle spielen, sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Mögliche Einsatzbereiche der CO₂ Filtration aus Gasgemischen im CCS Prozess.⁸

Bereich der CO ₂ Filtration	Trennungsgemisch
Nach Verbrennungsprozessen	CO ₂ /N ₂
Vor Verbrennungsprozessen	CO ₂ /H ₂
Erdgasveredelung	CO ₂ /CH ₄
Atmosphäre	CO ₂ /Luft

Die Filtration nach den Verbrennungsprozessen (*post-combustion process*) kommt vorwiegend bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen in Kraftwerken zum Tragen. Bei diesem Prozess wird das CO₂ aus einem Gasgemisch separiert, welches eine Zusammensetzung von 70 - 75 % Stickstoff, 5 - 7 % Wasser, 3 - 4 % Sauerstoff und geringe Konzentrationen von Schwefeloxiden, Stickoxiden und Kohlenmonoxid aufweist. Technisch gesehen wird diese Separation bei geringen Drücken (ca. 1 bar) durchgeführt.⁸

Die *Precombustion* Methode (vor dem Verbrennungsprozess) zur Separation von Kohlenstoffdioxid, ist vorwiegend in Erdgasanlagen zu finden, um somit sauberes H₂ zu erhalten. Dabei wird Methan unter Anwesenheit von Wasserdampf in Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid umgewandelt. Im zweiten Schritt reagiert das CO wiederum mit dem Wasserdampf zu H₂ und CO₂.⁸ Das Kohlenstoffdioxid muss dann anschließend vom Wasserstoff abgetrennt werden, um somit sauberes Synthesegas zu erhalten. Aufgrund der höheren Konzentrationen der zu separierenden Komponenten und die hohen Drücke, wird, im Vergleich zum *post-combustion process*, eine Energieersparnis um 10 - 16 % ermöglicht.^{8,10}

Einen weiteren Trennungsprozess stellt die Separation von CO₂ aus Erdgasquellen (Methan) dar.¹¹ Der Anteil von Methan ist hierbei mit 80 - 95 % besonders hoch, wohingegen CO₂ (2 %) und andere Bestandteile wie N₂ oder H₂S nur einen geringen Beitrag liefern. Wird allerdings Methan aus Deponiegas genutzt, tritt eine Verun-

reinigung mit CO₂ von 40 - 60 % auf. Ziel der Erdgasveredelung ist es, die Reinheit des Gases Methan zu verbessern und gleichzeitig die Korrosionen der Rohrleitungen aufgrund des aziden Gases CO₂ zu vermeiden.^{11,12}

Trotz des hohen Potentials der CCS zur Reduzierung der CO₂ Konzentration konnten bisher nur wenige Projektanlagen aufgebaut werden. Ein wichtiger Grund für die langsame Entwicklung der CCS in der kommerziellen Nutzung liegt im kostenintensiven Prozess der Aufnahme und Speicherung von CO₂. Dieser Schritt verbraucht dabei am meisten Energie und fällt mit einem Anteil von 2/3 der Gesamtkosten der kompletten Technologie der CCS stark ins Gewicht.⁶ Um dieses Problem zu umgehen, ist es von großer Bedeutung, Materialien einzusetzen, die sowohl eine effiziente Filtration, als auch eine kostengünstige Beschaffung ermöglichen. Dabei stehen verschiedene Technologien für die CO₂ Separation zur Verfügung: Chemische und physikalische Absorption bzw. Adsorption, Membranen, cryogene Destillation und die Gashydratbildung.⁸

Unter dieser Vielzahl an Methoden hat sich besonders die chemische Absorption von CO₂ an wässrigen Ethanolaminlösungen (MEA) etabliert. Bei diesem sogenannten "*amine-scrubbing*" findet eine Reaktion von CO₂ mit einem Amin statt, wobei über einen Zwitterion-Mechanismus die Bildung eines Carbamats erfolgt (Abbildung 3.1).^{8,12}

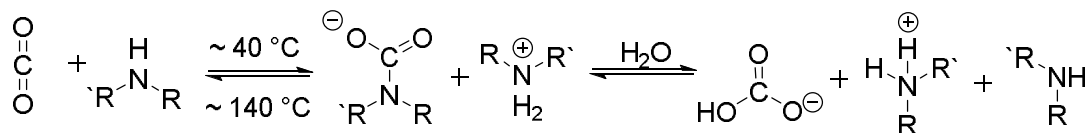


Abbildung 3.1: Allgemeines Reaktionsschema der chemischen Absorption von CO₂ durch Amine.⁸

Der Vorteil bei dieser Technologie ist der kommerziell erschwingliche Einsatz und die einfache Nachrüstung in bereits bestehenden Kraftwerken.⁸ Dennoch besitzt diese Methode auch eine Menge Nachteile. Durch die geringen Adsorptionsraten, muss zwangsläufig eine große Menge an Aminlösung verwendet werden.¹³ Die Aminlösung selbst ist bei Einfluss von SO₂, NO₂ und O₂ (z. B. aus dem Rauchgas) nicht stabil und es kommt zum Abbau des Amins.¹³ Ein weiterer Nachteil ist, dass es durch die Aminlösung zur Korrosion und zu oxidativen Abnutzungen am Equipment kommt.¹²

Die Betrachtung der schlechten Energieeffizienz und Umweltverträglichkeit der sogenannten "*amin-scrubber*" deuten darauf hin, dass Erneuerungen und Alternativen auf dem Gebiet der Materialien zur CO₂ Filtration von Nöten sind.

Eine Alternative stellt die physikalische Adsorption in porösen Festkörpern dar. Dabei müssen die Adsorbentien Anforderungen, wie eine hohe Oberfläche, hohe CO₂ Selektivitäten und hohe Stabilitäten mit sich bringen.

Um diese Eigenschaften in den Festkörpern zu verbessern und damit auch die Aufnahmekapazitäten von CO₂ zu erhöhen, können verschiedene Ansätze verwendet werden. Zum einen wird mit einer Vergrößerung der Oberfläche erreicht, dass mehr Adsorptionsstellen für das Gastmolekül zur Verfügung stehen.¹⁴ Zum anderen ist es möglich, die Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbat durch die Einführung von spezifischen funktionellen Gruppen zu verstärken.¹⁴ Dabei kann die Polarisierbarkeit und das Quadrupolmoment von CO₂ genutzt werden. Bei der Adsorption können Quadrupol-Dipol- und Quadrupol-induzierte Dipol-Wechselwirkungen auftreten.¹⁵ Tritt beispielsweise der Fall auf, dass CO₂ auf eine elektronenreiche Funktionalität (Stickstoff, Alkohole, Ketone) trifft, so bildet sich ein Elektron-Donor-Akzeptor Komplex aus.¹⁵ Eine weitere Möglichkeit, um die selektive CO₂ Aufnahme zu erhöhen, ist die Nutzung des sog. *Sieving-Effekts*. Wird die Porengröße des Materials im Bereich des kinetischen Durchmessers von CO₂ (3,3 Å)¹² eingestellt, so besteht eine deutlich höhere Wahrscheinlichkeit einer direkten Adsorption.¹⁴ Bei Gasen mit einem größeren kinetischen Durchmesser (z. B. CH₄: 3,80 Å; N₂: 3,64 Å)¹² ist die Diffusion innerhalb des Netzwerkes nur erschwert möglich.

Für die Anwendung in der CCS mittels der physikalischen Adsorption stehen verschiedene poröse Materialien, wie Zeolithe, Aktivkohle, kohlenstoffbasierte Molekularsiebe, metallorganische Netzwerke MOFs (*metall organic framework*) oder poröse organische Polymere (POPs) zur Verfügung.^{13,8,16}

Zeolithe gehören zu der Klasse der porösen, kristallinen Alumosilikate. Sie besitzen eine einheitliche Porengröße und -struktur¹⁷ und zeigen durch isomorphe Substitution von Silizium durch Aluminium eine geladene Struktur^{17,7} auf. Eine den Zeolithen verwandte Klasse stellen die MOFs dar. Diese zwei oder dreidimensionale Koordinationsnetzwerke bestehen aus organischen Liganden und metallischen Knotenpunkten. Beide Klassen besitzen allerdings Nachteile, welche eine Anwendung in der Separation von CO₂ deutlich erschwert. So erweisen sich Zeolithe als besonders hydrophil, wodurch die Wechselwirkungen zwischen CO₂ und Material durch vorhandenen Wassermoleküle deutlich verringert wird und eine vorausgegangene Trocknung von Nöten ist.¹⁸ Auch bei den MOFs zeigt sich Wasser als eine Problemquelle auf, da die Netzwerke häufig in Anwesenheit von Wasser instabil sind.¹⁹ Des Weiteren ist ein Upscaling der Materialmasse durch die hohen Herstellungskosten

deutlich erschwert, wodurch MOFs für die Anwendung in der CCS oftmals nicht realisierbar sind.¹⁹

Als eine Alternative zu den hier aufgeführten Klassen zur Anwendung in der Separation von CO₂ können die porösen organischen Polymere angesehen werden. Diese relativ neue Gruppe besteht ausschließlich aus organischen Bausteinen, meist aus leichten Elementen wie C, H, N und O, die durch kovalenten Bindungen verbunden sind. Diese Materialgruppe weist ähnliche Eigenschaften zu den bereits diskutierten metallorganischen Netzwerken auf. So erreichen die POPs ebenfalls hohe Oberflächen und Porenvolumina und können einen hohen Grad an Kristallinität aufweisen. Der vielfältige Einsatz unterschiedlicher chemischer Reaktionen und damit unterschiedlicher Bausteine ermöglicht eine individuelle Modellierung der Netzwerke und deren Eigenschaften. Durch die Ausbildung kovalenter Bindungen zeigen POPs im Vergleich zu MOFs eine hohe chemische und physikalische Stabilität. Desweiteren zeigen POPs höhere hydrophobe Tendenzen und erreichen selbst unter hydratisierten Bedingungen noch immer hohe CO₂ Aufnahmekapazitäten.¹⁶ Durch die aufgeführten Eigenschaften der POPs erweisen sich diese als potentielle Materialien für die CO₂ Filtration in Gasgemischen auch im industriellen Einsatz der CCS.

3.2. Ziel der Doktorarbeit

Das Hauptziel dieser Arbeit war es, neuartige poröse organische Polymere zu synthetisieren und diese hinsichtlich ihrer Eigenschaften in der Anwendung der selektiven CO₂ Separation von Gasgemischen zu testen. Bei der Planung und Entwicklung der Netzwerke waren besonders zwei Aspekte zu berücksichtigen. Zum einen war es wichtig, ein stabiles Porengerüst zu generieren und hohe Oberflächen und Porenvolumina zu erhalten. Umgesetzt werden kann diese Herausforderung durch das Einbringen eines sterischen Anspruches innerhalb des Netzwerkes. Für die Ausbildung von Hohlräumen, also Poren, ist es notwendig eine gewisse Starrheit und einen sterischen Anspruch in das Netzwerk einzufügen. Dies ist besonders bei amorphen Systemen wichtig, da hier keine Hohlräume durch ein "Stacking" oder geordnete Strukturen entstehen können. Dabei kann der sterische Anspruch schon im Bauplan der eingesetzten Monomere liegen oder, bedingt durch die elektronische Abstoßung zweier Gruppen, erst bei der Bildung des Netzwerkes hervorgerufen werden. Zum anderen sollte die Aufnahmekapazität von CO₂ durch die Einführung spezifischer funktioneller Gruppen und von Heteroatomen, wie Stickstoff, durch die erhöhten Dipol-Quadrupol Wechselwirkung gesteigert werden.

Diese beiden Ansätze sollen an drei unterschiedlichen Systemen umgesetzt werden.

Die erste Netzwerkkategorie soll über eine Iminverbrückung ($C=N$) aufgebaut werden. Das Rückgrat dieses Netzwerkes bildet dabei das planare 2,4,6-(4-Aminophenyl)1,3,5-triazin, welches durch seine Triazineinheit eine hohe Stickstoffdichte mit sich bringt. Bei der Auswahl des Monomers wurde sich an den Arbeiten von *Ren et al.*²⁰ orientiert, da gezeigt werden konnte, dass die Implementierung einer Triazineinheit anstatt eines einfachen Phenylrings die Fähigkeit, CO_2 bei 298 K aufzunehmen, um 55 % steigert.²⁰ Durch die Generierung der Iminbindung soll nicht nur ein durchgehendes Netzwerk erhalten werden, sondern die als Lewisbase fungierende Einheit soll als ein guter Empfänger für CO_2 dienen. Um eine planare Struktur zu vermeiden und ein durchgehendes Porengeflecht zu erzeugen, sollen der tetraedrische Linker 4,4',4'',4'''-Methantetrakisbenzaldehyd und 9,10-Anthracendicarboxaldehyd eingesetzt werden. Um eine weitere Erhöhung der Stickstoffeinheiten zur Verbesserung der CO_2 Aufnahmekapazität zu erhalten, sollen Bausteine mit einer dreifachen Triazineinheit, dem sogenannten Heptazin eingesetzt werden. Die Verlinkung soll mittels einer Polykondensation zwischen einem Chlorid und einem Amin erfolgen und somit in einer NH-Funktion enden. Dadurch besteht die Möglichkeit, einen maximalen Stickstoffbetrag in ein poröses organisches Polymer einzubringen. Damit die Annahme einer Verbesserung der CO_2 Aufnahmekapazität durch die Erhöhung von Stickstoffelementen bestätigt werden kann, sollen neben dem heptazinbasierten Baustein Cyamelurchlorid, auch die im Vergleich stickstoffärmere Version Cyanurchlorid zur Synthese der Netzwerke verwendet werden. Somit kann der direkte Einfluss von Stickstoff auf die Adsorptionseigenschaften beobachtet werden.

Um das Konzept der Steigerung von Dipol-Quadrupolwechselwirkung noch zu erweitern, ist es nicht nur möglich, die eingesetzten Bausteine zu modifizieren, sondern die Verlinkung im Polymer direkt zu verändern. Dabei soll, anlehnend an die Iminpolymere, eine Azoverknüpfung ($N=N$) zur Darstellung der Netzwerke angewandt werden. Analog zu den Ergebnissen aus vorangegangenen Arbeiten von *Patel et al.*^{1,2} ist davon auszugehen, dass die porösen Netzwerke aufgrund ihrer Azofunktion eine geringere Affinität zu N_2 aufweisen. Um die damit zu erwartenden hohen Selektivitäten in einer CO_2/N_2 Mischung noch weiter zu steigern, sollen besonders stickstoffreiche Bausteine zur Generierung der Netzwerke verwendet werden. Da sich bei der zur Ausbildung einer effektiven Porenstruktur die Wahl des tetraedrischen Linkers Tetrakis(4-nitrophenyl)methan besonders bewährt hat, soll auch dieser als Grundbaustein für alle azobasierten Netzwerke beibehalten werden.

Neben der Synthese der neuen organischen Polymere sowie deren Monomere sollen an diesen eine ausführliche Charakterisierung hinsichtlich ihrer strukturellen Eigen-

schaften und deren Potential in der Gasspeicherung und Separation durchgeführt werden. In erster Linie ist die Untersuchung der erhaltenen Struktur ein wichtiger Bestandteil der Netzwerkcharakterisierung. Desweiteren können auch eventuell auftretende Nebenreaktionen von Bedeutung für die spätere Anwendung in der Gasseparation sein und sollen im Rahmen der strukturellen Charakterisierung geklärt werden.

Hinsichtlich ihres potentiellen Einsatzgebietes ist die Untersuchung der Adsorptionseigenschaften ein fundamentaler Bestandteil dieser Arbeit. Dabei stehen nicht nur die Porosität und Porengrößen der einzelnen Netzwerke im Fokus, sondern auch die Anwendbarkeit in der Gasspeicherung und Gasseparation. Um ein möglichst umfassendes Bild über die Netzwerke zu erhalten, sollen volumetrische Messungen mit unterschiedlichen Gasen (Ar, CO₂, N₂, CH₄) bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden.

Kapitel 4

Theoretische Grundlagen

Im Folgenden sollen die allgemeinen Grundlagen der Gasadsorption und verschiedene Methoden zur Auswertung von Oberflächen, Porengrößen und Porengrößenverteilungen und Selektivitäten beschrieben und erläutert werden. Dafür wurde besonders auf die Ausführungen aus "*Characterization of Porous Solids and Powders: Surface area, Pore size and Density*" von Lowell, Shields, Thomas und Thommes²¹ und auf den Übersichtsartikel von M. Thommes "*Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials*"²² zurückgegriffen.

4.1. Charakterisierung durch Gasadsorption

4.1.1. Allgemeine Einführung

Zur Charakterisierung der Oberfläche und Porengröße von porösen Materialien stehen viele experimentelle Methoden zur Verfügung. Neben SAXS (*small angle x-ray scattering*), SANS (*small angle neutron scattering*), Quecksilberporosometrie, Elektronenmikroskopie, NMR-Methoden und vielen anderen²¹ erweist sich die Gasadsorption als geeignetste und wohl bekannteste Methode auf diesem Gebiet. Durch diese Methode lassen sich Poren in der Größenordnung von 0,35 nm bis zu >100 nm bestimmen.²¹ Dadurch ist es möglich, mittels nur einer Methode den Mikroporen-, Mesoporen- und Makroporenbereich zu ermitteln. Desweiteren liegt der Vorteil der Gasadsorption in der preiswerten und einfachen Durchführung.

Der Begriff der Adsorption beschreibt die Anlagerung von Partikeln oder Molekülen aus einer gasförmigen oder flüssigen Phase an eine Oberfläche eines Festkörpers. Der adsorbierende Feststoff wird dabei Adsorbens oder Adsorber, die zu adsorbierende Phase als Adsorptiv und das adsorbierte Medium als Adsorbat, bezeichnet. Die Adsorption kann, abhängig von der Stärke der Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat in Physisorption und Chemisorption unterschieden werden.²¹ Bei der Chemisorption handelt es sich dabei um eine irreversible Adsorption, einhergehend mit der Ausbildung von chemischen Bindungen, (z. B. kovalente oder koordinative Bindungen). Daraus resultieren im Allgemeinen hohe Adsorptionsenthalpien. Dabei wird eine Grenze von 40 kJ/mol zur Unterscheidung von Chemi- und Physisorption

angenommen, wobei die Chemisorption durch höhere Werte charakterisiert ist. Aufgrund der chemischen Bindung und der damit spezifischen Interaktion mit der Oberfläche können ausschließlich Monolagen ausgebildet werden und die Migration auf der Oberfläche ist stark eingeschränkt.

Die Physisorption zeichnet sich durch eine reversible Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Adsorbat aus, wodurch eine einfache Desorption möglich ist. Dabei handelt es sich hauptsächlich um van-der-Waals-Wechselwirkungen, wie z. B. London Dispersionskräfte, Ion-Dipol, Dipol-Dipol oder Quadrupol Wechselwirkungen.²¹ Aufgrund dieser geringen Kräfte resultiert eine, im Vergleich zur Chemisorption, geringe Adsorptionsenthalpie von kleiner 40 kJ/mol. Dabei erfolgen im Gegensatz zur irreversiblen Adsorption keine strukturellen Veränderungen am Adsorptiv. Ein weiteres Charakteristikum der Physisorption ist die Möglichkeit zur Ausbildung von Multilagen, wobei hier die adsorbierte Schicht wieder als „neue“ Oberfläche dienen kann. Durch diese Mehrschichtadsorption können Poren unterschiedlicher Größe komplett gefüllt werden, wodurch eine Bestimmung der Porengröße und -verteilung möglich ist. Weiterhin ist der Adsorptionsprozess der Physisorption nicht auf spezifische funktionelle Gruppen gerichtet, wie dies bei der Chemisorption der Fall ist. Daher lässt sich die ganze freie Oberfläche vom jeweiligen Adsorptiv bedecken, wodurch die Abschätzung der spezifischen Oberfläche ermöglicht wird.

Die Methodik der Physisorption von Gasen wird im Besonderen bei der Charakterisierung von porösen Materialien verwendet. Als Routineanalytik wird im Allgemeinen der volumetrische Prozess verwendet.²² Dabei wird standardmäßig die Adsorption von Stickstoff bei einer Temperatur von -196 °C gemessen. Der Vorteil dieses Gases liegt in der kosteneffizienten und einfachen Beschaffung, sowohl bei der Verwendung als Messgas, als auch als flüssiger Stickstoff zum Erzeugen von tiefen Temperaturen. Allerdings liegen die Vorteile hauptsächlich im Bereich der Charakterisierung von Meso- und Mikroporen, während Stickstoff für die Ultramikroporenanalytik nicht einsetzbar ist.

Alternativ können zur Charakterisierung der Oberflächen von porösen Systemen, besonders von mikroporösen Netzwerken, weitere inerte Gase, wie Argon oder CO₂, eingesetzt werden.²²

Argon als Messgas, mit einer Messtemperatur von -185,85 °C, ist in der Lage, Poren in der Größenordnung von 0,5 - 1 nm bei einem deutlich niedrigeren relativen Druck von $10^{-7} < p/p_0 < 10^{-5}$ als Stickstoff ($10^{-5} < p/p_0 < 10^{-3}$) zu füllen. Durch die damit beschleunigte Diffusion und den schnelleren Gleichgewichtsprozess wird nicht nur ein effektives Füllen der Poren im Ultramikroporenbereich erreicht, sondern auch die für N₂

häufig lange Messzeit verkürzt. Trotz der Vorteile, welche Argon mit sich bringt, ist das Erzeugen sehr geringer Drücke z. B. mittels einer turbomolekularen Pumpe, um auch sehr kleine Poren zu füllen, notwendig. Die durch den geringen Druck bedingte verringerte Diffusion hindert sowohl Argon, als auch Stickstoff am Eindringen in enge und kleine Poren mit einer Weite von weniger als ca. 0,45 nm.²² Dadurch können fehlerhafte Isothermen und zu gering abgeschätzte Porenvolumina entstehen.

Um dieses Problem zu umgehen, ist es möglich, CO₂ bei 0 °C als Messgas einzusetzen. Der hohe Sättigungsdampfdruck von Kohlenstoffdioxid von ca. 35,2 bar und die durch die höhere Messtemperatur bedingte beschleunigte Diffusion erlauben es dem Gas, auch in Poren im ultramikroporösen Bereich einzudringen. Somit können bei einem maximalen Druck von 1 bar Ultramikroporen mit einem Durchmesser bis max. 1,5 nm gemessen werden. Um Poren größeren Ausmaßes zu erreichen, ist es notwendig, Hochdruckexperimente durchzuführen. Ein weiterer Vorteil von Messungen mit CO₂ ist eine verkürzte Messzeit, welche auf der fehlenden Diffusionskontrolle und damit verkürzten Gleichgewichtseinstellung begründet ist.

Bei der Charakterisierung von mikroporösen Materialien mit CO₂ ist trotz aller Vorteile zu beachten, dass es aufgrund des quadrupolaren Moments zu spezifischen Wechselwirkungen mit funktionellen Gruppen kommen kann. Daher ist bei der Auswertung von Oberflächen und Porengrößenverteilungen darauf zu achten, welches Material eingesetzt wurde.²² So kann es bei MOFs oder Zeolithen aufgrund ihrer Metalleinheiten zu Problemen und fehlerhaften Ergebnissen kommen.

4.1.2. Adsorptionsmechanismus

Die Wechselwirkungen eines Gases während des Adsorptionsverhaltens sind abhängig von der Porengröße. Bei Mikroporen dominiert die attraktive Interaktion zwischen Gas- molekül und Porenwand. Aufgrund des sehr geringen Abstandes zwischen den angrenzenden Wänden in der Pore erfolgt ein Überlappen der Wandpotentiale. Die Folge ist, dass sich die Adsorption als kontinuierlicher Prozess darstellt, was bedeutet, dass kein Phasenübergang stattfindet und somit die Poren, welche nicht größer als drei Molekülgrößen sind, schon bei einem relativen Druck von $p/p_0 < 0,01$ gefüllt werden.²² Die energetisch bevorzugte Adsorption in den entsprechenden Mikroporen erklärt die Füllung dieser Hohlräume schon bei geringen Drücken. Der Druck, bei welchem die Hohlräume gefüllt werden, hängt von verschiedenen Faktoren, wie Größe und Art des Adsorptivs oder der Porengröße und -geometrie ab.

Im Falle der Mesoporen spielen sowohl die Kräfte zwischen Gas und Wand, als auch die Wechselwirkungen zwischen den Gasmolekülen untereinander eine Rolle. Dies führt zum Auftreten von Multischichtadsorption und Kapillarkondensation in der Pore. Die Porenkondensation ist ein Phänomen, welches den Prozess des Übergangs eines Gases bei einem Druck unterhalb des Sättigungsdampfdruckes p_0 in einen flüssigkeitsähnlichen Zustand beschreibt. Der Kondensationsprozess in Poren einheitlicher Größe kann mittels der Kelvingleichung beschrieben werden.²¹ Bei zylindrischen Poren empfiehlt sich eine modifizierte Form der Kelvingleichung.^{21,23,24} Der Adsorptionsmechanismus in Makroporen verhält sich wie eine Partikeladsorption auf einer flachen Oberfläche.

Die verschiedenartigen Adsorptionsmechanismen bei unterschiedlichen Porengrößen und -geometrien haben verschiedene Isothermen zur Folge. Von IUPAC wurden 1985 sechs Modellisothermen veröffentlicht, welche typische Verläufe der Adsorptionsisothermen aufweisen (Abbildung 4.1).²⁵

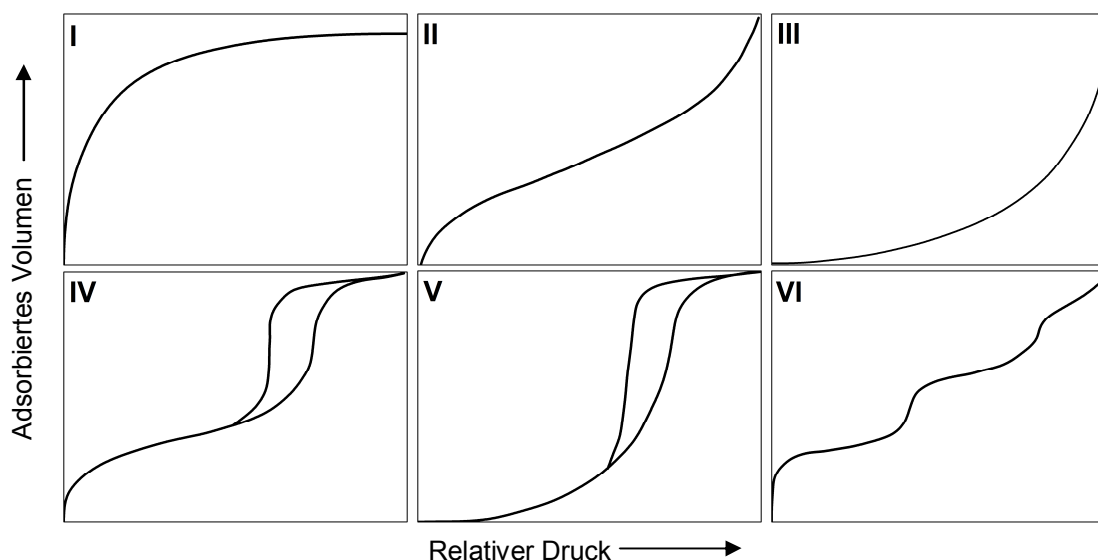


Abbildung 4.1: Isothermentypen nach der IUPAC Klassifizierung.²⁵

Die Typ I Isotherme zeigt einen starken Anstieg des adsorbierten Volumens bei geringen Drücken auf, welches anschließend in ein Plateau übergeht. Wie bereits diskutiert, ist die Füllung der Poren bei geringen Drücken typisch für ein mikroporöses Material. Ebenfalls kann diese Art der Isotherme bei der Chemisorption beobachtet werden, wobei der asymptotische Verlauf auf die vollständige Besetzung der Oberfläche hinweist.

Die Typ II Isotherme wird bei nichtporösen bis makroporösen Systemen beobachtet. Hier kann eine uneingeschränkte Monoschicht und Multischicht Adsorption stattfinden.

Der konvexartige Verlauf der Adsorption kann einer Typ III Isotherme zugeordnet werden. Diese Art wird beim Auftreten einer sehr geringen Adsorbat-Adsorbents Wechselwirkung erreicht, wobei die Gas-Gaswechselwirkung einen deutlich höheren Stellenwert aufzeigt. Eine Typ III Isotherme ist nicht sehr häufig zu beobachten.

Die Typ IV Isotherme tritt typischerweise bei der Existenz von Mesoporen auf. Das Auftreten der Hysterese ist der bereits diskutierten Porenkondensation zuzuschreiben und stellt sich als ein Charakteristikum dieser Art der Isotherme dar. Das "Knie" bei geringen Drücken deutet auf den Übergang der Monolagen zur Multilagenschicht hin.

Die Typ V Isotherme zeigt einen ähnlichen Verlauf wie bei Typ III, dennoch kann hier aufgrund der Porenkondensation eine Hysterese verzeichnet werden.

Als Spezialfall erweist sich die Typ VI Isotherme. Sie zeigt eine stufenartige Adsorption in Multilagen auf dem Adsorbents. Der Verlauf der Adsorptionsstufen ist abhängig von der Homogenität der Oberfläche, vom Absorptiv und der Temperatur.

Die Kapillarkondensation und die damit auftretende Hysterese kann zur Interpretation der Textur von mesoporösen Materialien angewandt werden. Eine Klassifizierung nach IUPAC zeigt eine Korrelation des Verlaufes der Hysterese mit der Textur des Absorbents.²⁵

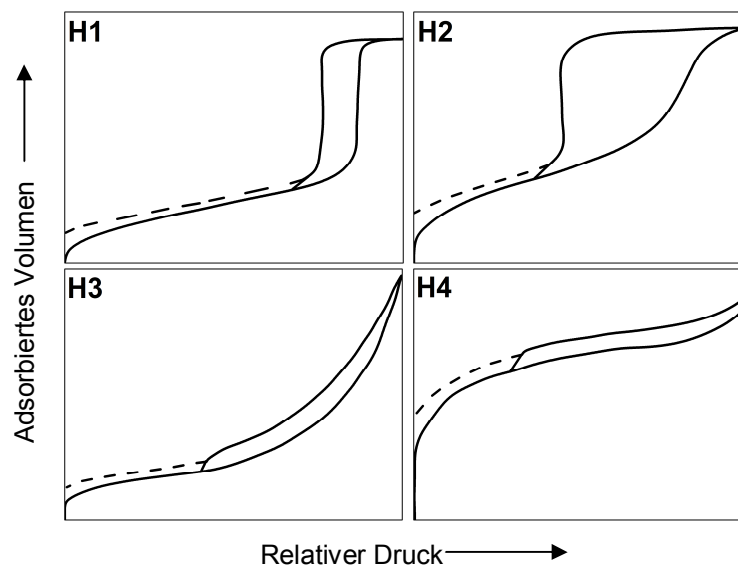


Abbildung 4.2: Hysteresen nach IUPAC; die gestrichelten Linien zeigen die möglichen Niederdruckhysteresen an.²⁵

Eine Hysterese des Typs H1 (Abbildung 4.2) tritt bei einer engen Porengrößenverteilung mit gleichförmigen Hohlräumen auf. Materialien, welche eine Hysterese des Typs H2 (Abbildung 4.2) aufweisen, besitzen häufig ein ungeordnetes Porensystem und eine breite Porengrößenverteilung. Dabei spielen häufig Effekte wie

"Porenblocking" und Perkolation (Durchsickern) eine große Rolle. Eine H3 Hysterese (Abbildung 4.2) ist häufig beim Auftreten von interpartikulärer Porosität, welche zu einer schlitzartigen Porenstruktur führt, zu beobachten. Im Falle einer H4 Hysterese (Abbildung 4.2) liegt ein System mit ebenfalls schlitzartigen Poren, sowohl im mesoporösen, als auch im mikroporösen Bereich, vor.

Neben den von IUPAC eingeteilten Hysteresearten ist häufig der Verlauf der Hysterese bis in den Niederdruckbereich zu erkennen (in Abbildung 4.2 als gestrichelte Linie dargestellt). Diese Niederdruckhysteresen deuten auf ein Schwellen von flexiblen Poren während der Gasadsorption oder einer teilweisen Chemisorption hin. Das Auftreten der Niederdruckhysterese erschwert die Analyse einer korrekten Porengrößenverteilung anhand der Adsorptions- oder Desorptionskurve.

Um den Vorgang der Porenkondensation und damit das Auftreten und Verhalten der Hysteresen besser zu verstehen, müssen die verschiedenen Sorptionsmodelle und Mechanismen betrachtet werden.²¹

Das unabhängige Porenmodell (*single pore model*) beschreibt eine intrinsische Eigenschaft der Phasenumwandlung in einer einzelnen und idealisierten Pore. Dabei wird von der metastabilen Phase ausgegangen. Dies bedeutet, dass bei der Adsorption, trotz gefüllter Pore, eine Gasphase bestehen bleibt. Dieser Zustand bleibt solange bestehen, bis der metastabile Zustand instabil wird und die Gasphase innerhalb der Pore spontan zu einer flüssigkeitsartigen Phase zu kondensieren beginnt (spinodale Kondensation). Dieser metastabile Zustand ist nur bei der Adsorption zu finden. Die Desorption dagegen kann als Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichtszustand angesehen werden. Das unabhängige Porenmodell wird zur Beschreibung der Hysterese H1 verwendet. Hier verläuft die Adsorption parallel zur Desorption.

Neben dem unabhängigen Porenmodell kann das Auftreten und Verhalten von Hysteresen mit dem "Netzwerkmodell" erklärt werden. Hierbei spielt die Interkonnektivität der Poren in einem dreidimensionalen Netzwerk eine große Rolle. Dieses Modell kommt häufig beim Auftreten von Hysteresen des Typs H2 zum Tragen. Dabei kann es aufgrund von engen Verbindungen zwischen den einzelnen Poren (sog. Flaschenhalsporen) zu einem "Porenblocking" kommen.^{21,22} Dabei füllt sich das Innere der Poren bei höheren Drücken. Die Desorption allerdings findet erst statt, wenn die engen Porengänge geleert sind. Dies tritt erst aufgrund des kleineren Durchmessers der Porengänge bei geringeren Drücken auf. Dabei hängt die Desorption des Poreninneren von der Größe des Porenganges und von der Konnektivität der Pore ab. Der konventionelle H2 Hysteresetyp tritt bei Poren auf, bei denen eine Breite Verteilung der inneren Porengröße und eine enge Verteilung der Porenhalsgröße zu

finden ist (Abbildung 4.3). Dem gegenüber steht der inverse H2 Typ, wobei der Abfall der Desorption weniger scharf als der Anstieg der Adsorption ausfällt. Diese Art der Hysterese ist bei Poren zu beobachten, die eine breite Porenhalsgrößenverteilung aufweisen, während die inneren Poren einen engeren Größenbereich abdecken (Abbildung 4.3).

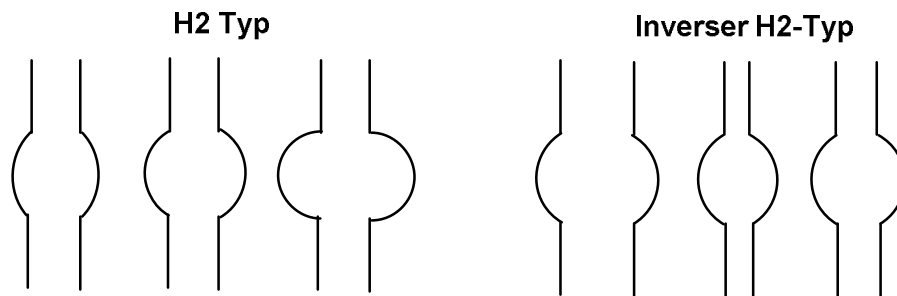


Abbildung 4.3: Darstellung der Poren und Porenöffnungen beim Auftreten einer H2 (links) und einer inversen H2 (rechts) Hysterese.²²

Neben dem klassischen "Porenblocking"-Mechanismus spielt die Kavitation eine entscheidende Rolle beim Desorptionsmechanismus in mesoporösen Materialien und damit bei der Form der auftretenden Hysteresen. Hierbei erfolgt eine spontane Nukleation und ein Wachsen von Gasblasen in der metastabilen kondensierten Phase. Das Poreninnere wird dabei schon geleert, während die Porenhäse noch gefüllt sind. Dabei ist die Weite des Porenhalses für die Unterscheidung zwischen einem "Porenblocking"-Mechanismus und dem Mechanismus der Kavitation von entscheidender Bedeutung. Unterhalb eines kritischen Porenhalsradius von ca. 6 nm tritt Kavitation und oberhalb dieser kritischen Größe der "Porenblocking"-Mechanismus in Kraft. Der Effekt der Kavitation kann daran beobachtet werden, dass sich die Hysterese bei oder unterhalb eines relativen Drucks von p/p_0 0,042 schließt.²²

Besondere Bedeutung bei der Unterscheidung der beiden Mechanismen liegt in der Vorgehensweise bei der Auswertung der Porengrößenverteilung. Liegt der "Porenblocking"-Mechanismus vor, so ist der Druck der Verdampfung abhängig von der Größe der verbindenden Poren. Somit kann die Kalkulation der Porengrößenverteilung sowohl von der Adsorption, als auch von der Desorption bestimmt werden. Dagegen ist der Druck der Verdampfung beim Auftreten des Kavitationsmechanismus abhängig vom Adsorbat und der Temperatur. Da die Größe der verbindenden Poren keine Rolle beim Vorgang der Desorption spielt, kann es bei der Verwendung der Desorption zur Kalkulation der Porengrößenverteilung zu Artefakten und damit zu ungenauen Werten kommen.

4.1.3. Oberflächenauswertung

Zur Bestimmung der Oberfläche können unterschiedliche Methoden angewandt werden. Allerdings muss darauf hingewiesen werden, dass aufgrund der Komplexität der porösen Materialien eine absolute Oberfläche nur mit Hilfe einer einzelnen experimentellen Technik nicht evaluiert werden kann. Daher wird im Allgemeinen von einer spezifischen Oberfläche gesprochen. In den letzten Jahren haben sich besonders zwei Modelle, die Langmuir- und die BET- (Brunauer-Emmett-Teller) Theorie, zur Auswertung von meso- und mikroporösen Systemen bewährt.

Die Langmuir-Theorie²⁶ wurde bereits 1918 aufgestellt und war eine der ersten Modelle, welches die Anzahl an Molekülen auf einer Oberfläche ermitteln konnte. Dabei sind zur Herleitung folgende Annahmen zu machen:

- Adsorption und Desorption befinden sich im Gleichgewicht bei konstanter Temperatur und gegebenem Druck.
- Es bildet sich nur eine monomolekulare Schicht aus.
- Alle Adsorptionsplätze sind als gleichwertige Stellen anzusehen, d. h. die Adsorption ist lokalisiert und die adsorbierten Moleküle können sich auf der Oberfläche nicht bewegen.
- Zwischen den adsorbierten Molekülen herrscht keine Wechselwirkung.
- Die Adsorptionswärme ist konstant und unabhängig vom Bedeckungsgrad der Oberfläche θ .

Die Langmuir-Isotherme wird bei der Beschreibung von Oberflächen bei Isothermen des Typs I angewandt. Daher wird das Langmuir Modell aufgrund der Bildung einer einzigen Schicht und der daraus resultierenden Typ I Isothermen häufig beim Auftreten von Chemisorption angewandt.

Im Falle der Physisorption zur Bestimmung von spezifischen Oberflächen ist die Langmuir Theorie nur bedingt anwendbar. Das Modell der Monolage kann bei der Physisorption zu einer deutlichen Überschätzung der tatsächlichen Oberfläche führen. Desweiteren ist es nicht möglich, die Adsorption in Mikroporen mit dem Langmuirmodell zu erfassen. Bei mikroporösen Systemen tritt keine Ausbildung einer idealen Monolage auf, vielmehr werden die kleinen Poren ohne definierte Schicht gefüllt.

Aufgrund der auftretenden Restriktionen, welche mit der Langmuir-Theorie einhergehen, ist es von Nöten, ein anderes Modell anzuwenden. Die BET-Theorie²⁷ stellt eine Erweiterung der Langmuir-Theorie dar. Gemeinsamkeiten der beiden Theorien finden sich in den Annahmen, dass ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption herrschen muss und keine Wechselwirkungen zwischen den

Adsorbatmolekülen stattfinden. Unterschiede im BET Modell liegen in der Annahme, dass eine Ausbildung von Mehrfachschichten stattfindet. So können neben der Monolage mit steigenden Druck auch noch weitere Schichten gebildet werden. Dabei unterscheidet sich die Adsorptionswärme der ersten Schicht von den folgenden Schichten. Die Adsorptionswärme der ersten Schicht ist konstant und unabhängig vom Bedeckungsgrad und die Adsorptionsenergien der weiteren Schichten entsprechen der Kondensationswärme des adsorbierenden Gases. Dabei sind die auf die erste Schicht aufbauenden Lagen deutlich schwächer gebunden. Für jede einzelne Schicht gilt die Langmuir-Adsorptionsisotherme.

Anlehnend an diese Annahmen kann die linearisierte Form der BET Gleichung hergeleitet werden:

$$\frac{1}{W \left(\frac{p_0}{p} - 1 \right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (1)$$

Es wird $1/W[(p_0/p)-1]$ gegen p/p_0 aufgetragen und ein linearer Bereich (BET-Bereich) ausgewählt. Aus der Steigung (s) und dem Ordinatenabschnitt (i) können die Konstanten C und W_m wie folgt berechnet werden:

$$W_m = \frac{1}{s+1} \quad (2)$$

$$C = \frac{s}{i} + 1 \quad (3)$$

Die Proportionalitätskonstante C ist ein Maß für die Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens.

Die totale Oberfläche S_t kann mit folgender Gleichung bestimmt werden, wobei N_A die Avogadro Zahl, A_x die Querschnittsfläche und M das Molekulargewicht des Adsorbats ist:

$$S_t = \frac{W_m N_A A_x}{M} \quad (4)$$

Die spezifische Oberfläche wird durch die Division mit dem Probengewicht erhalten.

Alternativ zur bereits beschriebenen Methode kann zur Vereinfachung der Oberflächenauswertung die Einpunkt-BET-Methode (*singe-point* BET) angewandt werden. Dabei wird nur ein Datenpunkt aus dem BET-Bereich verwendet und vom Ursprung der Ordinate extrapoliert. Der weitere Vorgang verläuft analog zur Mehrpunkt BET Bestimmung. Der Vorteil dieser Methode liegt in der einfachen und schnellen Hand-

habung. Allerdings erhält man durch die Vereinfachung der Methode nur die C Konstante, wodurch häufig eine ungenaue spezifische Oberfläche erhalten wird.

Die vorgestellte BET Methode findet besonders für mesoporöse und unporöse Materialien Anwendung, da hier die geforderte diskontinuierliche Multischichtadsorption stattfinden kann. Die spezifische Oberfläche kann dann über den in der Theorie vorgegebenen Relativdruckbereich von 0,05 bis 0,3 berechnet werden. Bei mikroporösen Materialien kann der klassische Relativdruckbereich nur bedingt angewandt werden. Im Falle der Mikroporen wird mit steigender Beladung an Gasmolekülen keine definierte Multischichtadsorption beobachtet, sondern es tritt ein Mechanismus der Porenfüllung ein.²⁸ Der für die BET-Auswertung anzuwendende Relativdruckbereich ist daher oftmals zu kleineren p/p_0 Werten verschoben.

Die Anwendbarkeit der BET Methode bei mikroporösen Systemen wurde von *Rouquerol et al.* untersucht.²⁹ Um den Druckbereich zu ermitteln, welcher für das entsprechende mikroporöse Material angewandt werden kann, müssen zwei Hauptkriterien erfüllt sein. Es dürfen nur Adsorptionsdaten verwendet werden, bei welchen der Term $V(1-(p/p_0))$ mit steigendem Relativdruck p/p_0 kontinuierlich ansteigt (Abbildung 4.5). Desweiteren muss der Schnittpunkt der extrapolierten Gerade an der Ordinate einen positiven Wert aufweisen, damit auch die C Konstante einen Wert größer 0 erreichen kann.^{28,29}

Im Folgenden sollen an einem Beispiel die direkten Auswirkungen der zuvor beschriebenen Methode auf die C Konstante und damit einhergehenden spezifischen Oberfläche gezeigt werden. In Abbildung 4.4 (links) ist die BET Auftragung im konventionellen Relativdruckbereich von p/p_0 0,05 - 0,3 aufgezeigt. Hierbei wird ein negativer y-Achsenabschnitt von -0,022 und somit auch eine negative C Konstante von -37,46 erhalten. Die Ermittlung der validen Punkte zur Bestimmung des BET Bereiches bei mikroporösen Materialien nach *Rouquerol et al.*²⁹ (Abbildung 4.5) ergibt einen zu deutlich kleineren Relativdrücken verschoben BET-Bereich von p/p_0 0,091 - 0,029. Dabei kann nun ein positiver y-Achsenabschnitt von 0,017 und eine positive C Konstante von 384,77 erreicht werden (Abbildung 4.4, rechts). Der Vergleich der spezifischen Oberflächenwerte zeigt, dass die Auswertung im klassischen BET Bereich eine um 26 % niedrigere Oberfläche ($419 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) aufweist, als nach der Bestimmung der validen Datenpunkte für mikroporöse Materialien ($526 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

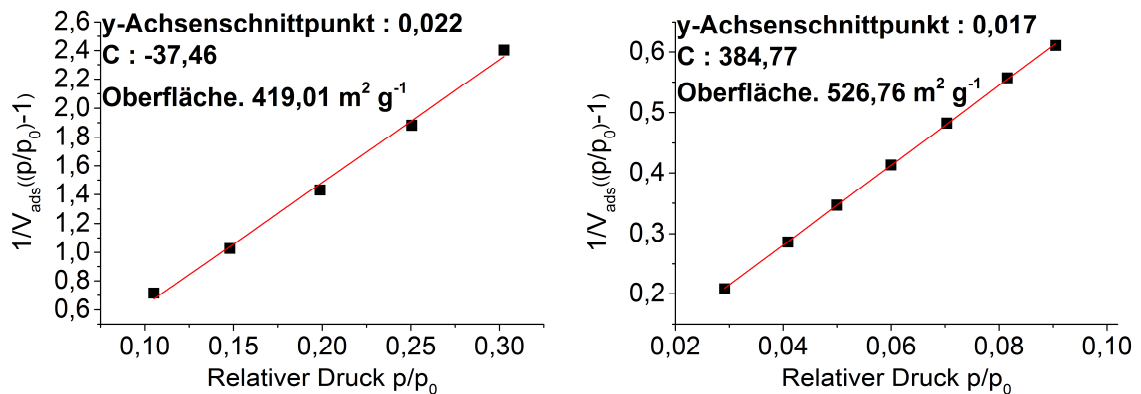


Abbildung 4.4: Links: Auftragung des BET Bereiches mit linearem Fit im konventionellen Relativdruckbereich von p/p_0 0,105 bis 0,303; Rechts: Auftragung des BET Bereiches mit linearem Fit im angepassten Relativdruckbereich von p/p_0 0,029 bis 0,091.

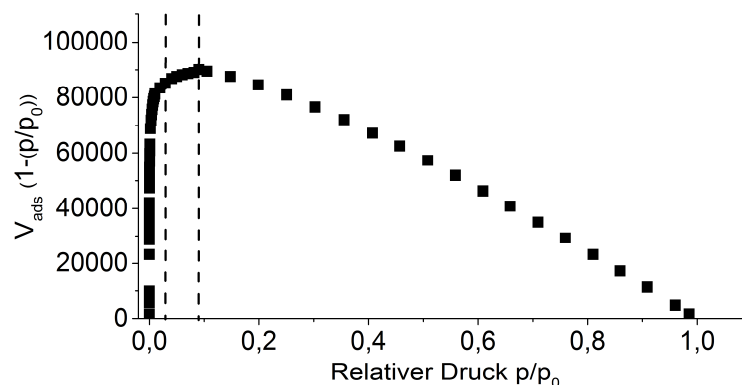


Abbildung 4.5: Graphische Auftragung zur Bestimmung der validen BET Datenpunkte nach Rouquerol.²⁹ Die gestrichelten Linien kennzeichnen den ausgewählten BET Bereich.

4.1.4. Porenvolumen und Porengrößenverteilung

Es gibt verschiedene Methoden um das für Gase zugängliche Porenvolumen zu bestimmen.

Das Gesamtporenvolumen kann mit der einfachen Gurvich Methode^{30,31,22} ermittelt werden. Dabei wird davon ausgegangen, dass bei einem Relativdruck von ~ 1 alle Poren mit flüssigem Adsorptiv gefüllt sind, wodurch das entsprechende Volumen der kondensierten Phase direkt in das Porenvolumen umgewandelt werden kann. Allerdings ist diese Methode zur Gesamtporenvolumenbestimmung nur anwendbar, wenn sich der zur Ermittlung des Volumens ausgewählte Punkt auf einem Plateau der Adsorption befindet. Dies tritt vor allem bei Isothermen des Typs I, welche besonders bei mikroporösen Materialien zu finden sind, und bei Isothermen des Typs IV (mesoporöse Materialien) auf. Beim Vorhandensein von interpartikulärer Adsorption und

somit einem Anstieg der Isotherme bei höherem Druck ist eine Auswertung mit der Gurvich Methode erschwert. Durch den Anstieg der Isotherme bei hohen Relativdrücken ($p/p_0 \sim 1$) ist eine Auswertung nur realistisch, wenn ein Adsorptionspunkt zur Bestimmung des Volumens vor dem Makroporenanstieg der Isotherme herangezogen wird.

Zur Auswertung des Porenvolumens von Systemen mit Mikro- und Mesoporen wurden, basierend auf makroskopischen Annahmen, weitere Strategien zur Porenvolumenbestimmung, wie z. B. t-plot³², Horvath-Kawazoe (HK)³³ oder Barrett-Joyner-Halenda (BFH)³⁴ entwickelt.

Allerdings wird bei diesen Methoden der Einfluss der Porengröße und -geometrie, besonders bei kleinen Poren im Mikroporenbereich, nicht berücksichtigt.⁹ In kleinen Poren ist die dominante Wechselwirkung die zwischen Gas und Wand und die makroskopischen, thermodynamischen Konzepte treten in engen Hohlräumen nur bedingt in Kraft.²¹

Aufgrund dessen wurden Verfahren, wie GCMC (*Grand Canonical Monte-Carlo*) oder DFT (Dichtefunktionaltheorie), basierend auf statistischen Methoden entwickelt, welche die adsorbierte Phase auf molekularer Ebene beschreiben. Der Vorteil dieser Methoden liegt in der mikroskopischen Beschreibung des Adsorptivs nahe an der gekrümmten Oberfläche unter Berücksichtigung der geometrischen Porenform.²¹ Des Weiteren können Methoden wie die NLDFT (*non-local density functional theory*) oder GCMC für eine Auswertung der Porengrößenverteilung über den gesamten Porenraum (Mikro-, Meso- und Makroporen) verwendet werden.²¹ Zur Kalkulation einer Porengrößenverteilung werden mit Hilfe von statistischen Methoden theoretische Isothermen bei einer Reihe von Porengrößen bei einem gegebenen Adsorbat (z. B. Zeolith, kohlenstoffbasiertes Material, Silika) ermittelt. Die theoretischen Referenzen werden als "Kernels" bezeichnet. Diese beziehen in den Kalkulationen ebenfalls verschiedene geometrische Porenmodelle, verschiedene Adsorptive und verschiedene Temperaturen mit ein.²² Der Vergleich der experimentellen Isothermen mit den theoretischen Isothermen ermöglicht die Bestimmung der Porengrößenverteilung basierend auf der *Integral Adsorption* Gleichung (IAE).²²

Die Methode der NLDFT wurde im Besonderen für poröse Materialien mit idealen Porengrößen oder -geometrien (zylindrisch oder Schlitz) entwickelt. Daher ist besonders beim Auftreten von Hysterese in den Isothermen auf die Vorgehensweise bei der Kalkulation von Porengrößenverteilungen mittels NLDFT zu achten. Bei Hysterese des Typs H1 kann von einem geordneten System ausgegangen werden. Aufgrund dessen liegt ein Gleichgewichtszustand vor und daher kann zur Bestimmung

der Porengrößenverteilung sowohl die Adsorptions-, als auch die Desorptionsisotherme angewandt werden. Hysteresen des Typs H2 und H3 treten in der Regel bei ungeordneten Systemen auf und es sind häufig Effekte, wie das "Porenblocking" oder die Kavitation, zu finden. Aufgrund dessen ist nicht mehr von einem Gleichgewicht auszugehen und die Anwendung der Desorption in der Porengrößenauswertung würde zu fehlerhaften Ergebnissen und Artefakten führen.²¹

Ein weiterer Nachteil der NLDFT Methode liegt darin, dass diese von homogenen Oberflächen ausgeht und eine chemische und geometrische Heterogenität an der Porenoberfläche nicht berücksichtigt. Aufgrund dessen tauchen in den theoretischen Isothermen eine oder mehrere Stufen im Isothermenverlauf auf. Diese Stufen entsprechen der theoretischen Ausbildung von einzelnen isolierten Schichten (erste Schicht, dann zweite Schicht, etc.).^{35,22} Das Auftreten dieser Stufen in den theoretischen Isothermen bewirkt, dass in der Porengrößenverteilung eine künstliche Lücke im Bereich von 1 - 2 nm entsteht.^{36,22} Um dieses Problem zu umgehen, wurde eine erweiterte DFT Methode entwickelt. Die QSDFT (*quenched solid density functional theory*) berücksichtigt in der Kalkulation der Porengrößen eine mögliche heterogene Oberfläche. Besonders deutlich ist der Unterschied der NLDFT und QSDFT Methoden am Beispiel von ACF-15²² zu erkennen. Die poröse Kohlenstofffaser wurde mittels Stickstoffadsorption gemessen und die Porengrößenverteilungen sowohl mit der Methode der NLDFT, als auch mit der QSDFT Methode ausgewertet.²² Im Falle der NLDFT ist eine Stufe in der theoretischen Isotherme bei p/p_0 von $3 \cdot 10^{-4}$ zu erkennen. Dadurch kann in der Porengrößenverteilung eine Lücke bei ~ 1 nm verzeichnet werden. Diese Lücke liegt im gleichen Druckbereich, in welchem aber auch Schlitzporen mit einem Durchmesser von ~ 1 nm gefüllt werden. Dadurch wäre diese Porengröße durch das Auftreten des Artefakts nicht mehr erkennbar. Die Auswertung mittel QSDFT verhindert den stufenweisen Anstieg der Isotherme und damit wird die artifizielle Lücke verhindert.²²

Bei der Auswertung der Isothermen und der damit einhergehenden Auswahl der entsprechenden "Kernels" ist allerdings darauf zu achten, dass die Annahmen der theoretischen Systeme mit den realen Materialien übereinstimmen.²²

4.1.5. Adsorptionswärme

Die Adsorption eines Gasmoleküls auf einer Oberfläche ist ein exothermer Prozess, d. h. Energie wird in Form von Wärme frei. Diese Energie resultiert aus dem Verlust

der molekularen Beweglichkeit, da ein Wechsel von einer dreidimensionalen Gasphase in eine zweidimensionale Gasphase erfolgt.²¹

Mit Hilfe der Adsorptionswärme ist es möglich, Aussagen über die chemische Affinität der Oberfläche zu treffen.²¹ Zur Bestimmung der Adsorptionsenthalpie werden mehrere Isothermen bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Mit der Annahme eines konstanten Bedeckungsgrades kann mittels der Clausius-Clapeyron Gleichung die isostere Adsorptionswärme bestimmt werden, wobei R die Gaskonstante, p den Druck, T die Temperatur und θ die isostere Bedeckung darstellt.

$$Q_{st} = R \left(\frac{\delta \ln p}{\delta \frac{1}{T}} \right)_{\theta} \quad (5)$$

Aus der Auftragung von $\ln(p)$ gegen $1/T$ bei verschiedenen Bedeckungsgraden kann aus dem sich ergebenden linearen Fit die Steigung erhalten werden. Die Steigung ist für jeden Punkt des Bedeckungsgrades der isosteren Adsorptionswärme zuzuordnen.⁹

4.1.6. Selektivitätsbestimmung

Die Ermittlung der Selektivitätsfaktoren einer Gasmischung, bestehend aus zwei Komponenten, kann aus den einzelnen unabhängigen Isothermen bei gleicher Temperatur erfolgen. Dabei stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Im Folgenden sollen die in dieser Arbeit angewandten theoretischen Methoden vorgestellt werden.

Henry Bestimmung

Die Bestimmung der Selektivität basierend auf dem Henry Gesetz erweist sich als einfache und schnelle Methode.

Bei sehr geringem Druck steigt bei konstanter Temperatur (T) die Zahl der adsorbierten Gasmoleküle (n) linear an. In diesem Bereich der sehr geringen Oberflächenbeladung der Adsorptionsisotherme gilt das Henry Gesetz. Die Steigung aus dem linearen Bereich wird als Henry Konstante (K) bezeichnet.³¹

$$K = \left(\frac{\delta n}{\delta p} \right)_T \quad (6)$$

Es gilt, dass bei geringer Oberflächenbeladung die Anzahl an adsorbierten Teilchen direkt proportional zum Druck ist. Damit ist die Henry Konstante nur eine Funktion der Temperatur.⁹ Die Selektivität kann aus den Verhältnissen der Steigungen der zwei Komponenten der angenommenen Gasmischung bestimmt werden.

Ideal adsorbed solution Theorie (IAST)

Die *ideal adsorbed solution* Theorie von Meyers und Prausnitz³⁷ wurde entwickelt, um das Adsorptionsgleichgewicht von Komponenten in einer Mischung zu bestimmen. Dabei ist es möglich, einen Selektivitätsfaktor nur aus den Adsorptionsdaten der Einzelkomponenten bei gleichem Druck und Adsorbens zu erhalten.

Es müssen verschiedene Annahmen getroffen werden.^{38,39}

- Die Oberfläche ist für alle Adsorbatmoleküle (in der Mischung) gleichwertig zugänglich.
- Das Adsorbens ist homogen und inert.
- Die adsorbierte Phase verhält sich wie eine ideale Lösung, wobei die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen bei konstantem Spreitungsdruck und konstanter Temperatur gleich stark ist.
- Es herrscht ein thermisches und mechanisches Gleichgewicht zwischen Adsorbat und Adsorbens.

Bei der Betrachtung eines dreidimensionalen Systems (Dampf-Flüssigkeit) sind Parameter, wie das Volumen V , die Temperatur T und der Druck p , aber auch die Stoffmengen n zur Bestimmung notwendig. Bei einer Adsorption auf einer Oberfläche ist allerdings von einem zweidimensionalen System auszugehen. Daher müssen Variablen, wie die Adsorptionsoberfläche A und der Spreitungsdruck π , berücksichtigt werden. Der Spreitungsdruck kann als negative Oberflächenspannung angesehen werden.

Die Basis von IAST für Adsorptionsgleichgewichte stützt sich auf das Raoulsche Gesetz für Gas-Flüssigkeitsgleichgewichte.

$$Py_i = P_i^0(\pi)x_i \quad (7)$$

Hierbei ist P der totale Druck der Bulkphase, $P_i^0(\pi)$ ist der reine Dampfdruck der Komponente i bei der Temperatur T und dem Spreitungsdruck π der Mischung, x_i ist die Molfraktion von Komponente i in der adsorbierten Phase und y_i ist die Molfraktion der Komponente i in der Gasphase. Dabei hängen $P_i^0(\pi)$ und der Spreitungsdruck π über das Integral der Gibbs Isotherme wie folgt zusammen:

$$\frac{\pi A}{RT} = \int_0^{P_i^0} n_i(p) d \ln p \quad (8)$$

Hierbei gilt: $n_i(p)$ ist die adsorbierte Menge bei einem Druck p , A ist die Oberfläche des Adsorbens und R ist die Gaskonstante.

Da von einem Gleichgewichtszustand ausgegangen wird, besteht die Annahme, dass der Spreitungsdruck für jede Komponente identisch ist.

$$\pi = \pi_i = \pi_j \quad (9)$$

Aufgrund dessen kann nun, ausgehend von Formel 8, für zwei verschiedene Gase folgende Beziehung hergestellt werden:

$$\int_0^{P_i^0} n_i(p) d \ln p = \int_0^{P_j^0} n_j(p) d \ln p \quad (10)$$

oder auch:

$$\int_0^{\frac{Py_i}{x_i}} n_i(p) d \ln p = \int_0^{\frac{Py_j}{x_j}} n_j(p) d \ln p \quad (11)$$

Das totale adsorbierte Volumen n_t einer Mischung kann durch folgende Beziehung bestimmt werden:

$$\frac{1}{n_t} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{n_i^0} \quad (12)$$

Hierbei ist n_i^0 die adsorbierte Menge der Komponente i des puren Gases bei konstanter Temperatur und Spreitungsdruck und N ist dabei die Anzahl der Komponenten in der Gasmischung.

Die Menge einer puren adsorbierten Komponente lässt sich daraus wie folgt berechnen:

$$n_i = x_i n_t \quad (13)$$

Ein Vorteil der IAST Methode ist es, dass zur Lösung des Integrals verschiedene Modellisothermen (wie Langmuir, Freundlich oder Toth) angewandt werden können.⁴⁰ In dieser Arbeit wurde das *single-site* Langmuir Modell und das *dual-site* Langmuir Modell genutzt.

Dabei wird das *single-site* Langmuir Modell wie folgt definiert:

$$n(p) = \frac{q_{\text{sat}} b p}{1 + b p} \quad (14)$$

Das *dual-site* Langmuir Modell ist definiert durch:

$$n(p) = q_A + q_B = \frac{p q_{\text{sat},A} b_A}{1 + p b_A} + \frac{p q_{\text{sat},B} b_B}{1 + p b_B} \quad (15)$$

Die Integration von Formel 11 mit dem *single-site* Langmuir Modell liefert die Beziehung:

$$q_{\text{sat},i} \ln \left(1 + b_i \frac{py_i}{x_i} \right) = q_{\text{sat},j} \ln \left(1 + b_j \frac{py_j}{x_j} \right) \quad (16)$$

Dabei sind die Variablen y_i und y_j bekannt und q_{sat} und b können aus den *single-site* Langmuir Fits erhalten werden. Des Weiteren können x_1 und x_2 unter Bezug von Formel 13 aus den Isothermen erhalten werden. Dabei gilt die Beziehung:

$$x_1 + x_2 = 1 \quad (17)$$

Mit der finalen Formel 18 lässt sich die Selektivität aus den einzelnen Isothermen berechnen.

$$S = \frac{x_1/y_1}{x_2/y_2} \quad (18)$$

4.2. Festkörper-NMR-Spektroskopie

Im Folgenden sollen die Grundlagen und Besonderheiten der Festkörper-NMR-Spektroskopie und einiger ausgewählter Techniken vorgestellt werden. Für die Theorie der Festkörper-NMR-Spektroskopie wurde besonders auf Ausführungen eines Übersichtsartikels von *Laws et al.*⁴¹ zurückgegriffen.

4.2.1. Grundlagen der Festkörper-NMR-Spektroskopie

Das Messen von NMR Spektren in Lösung gilt heute als eine sehr gängige Methode zur Strukturaufklärung von Substanzen. Dagegen ist die Charakterisierung von Festkörpern mit Hilfe der NMR-Spektroskopie seltener und erfordert erweiterte Techniken. Bei Messungen an pulverförmigen festen Proben ist im Vergleich zu Flüssigkeiten eine deutliche Linienverbreiterung zu erkennen. Dieses Phänomen kann auf verschiedene Wechselwirkungen, welche nur im Festkörper einen Einfluss haben, zurückgeführt werden. Zum einen die Anisotropie der chemischen Verschiebung und zum anderen die hetero- und homonukleare dipolare Kopplung zwischen den Kernen.

Dipolare Kopplung

Die Wechselwirkung der dipolaren Kopplung beschreibt die Kopplung zweier Kernspins über magnetische Dipolwechselwirkungen durch den Raum hinweg. Dabei unterscheidet man zwischen der homonuklearen Dipolkopplung (Spin der gleichen Kernsorte) und heteronuklearen Dipolkopplung (Spin einer anderen Kernsorte).

Sind zwei Kernspins in räumlicher Nähe zueinander (Abstand $< 10 \text{ \AA}$), so wird das magnetische Moment von Spin_I von Spin_S wahrgenommen und umgekehrt (Abbildung 4.6). Die Stärke der dipolaren Kopplung kann durch den Hamilton-Operator beschrieben werden:

Für die homonukleare Kopplung gilt:⁴²

$$\hat{H}_D^{\text{homo}} = - \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{r^3} (3 \cos^2(\Theta) - 1) \left[\hat{I}_z \hat{S}_z - \frac{1}{2} (\hat{I}_x \hat{S}_x + \hat{I}_y \hat{S}_y) \right] \quad (19)$$

Für die heteronukleare Kopplung gilt:⁴²

$$\hat{H}_D^{\text{hetero}} = - \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{r^3} (3 \cos^2(\Theta) - 1) \hat{I}_z \hat{S}_z \quad (20)$$

Bei der dipolaren Kopplung ist die räumliche Nähe der Kerne wichtig, da die Dipol-Dipol Wechselwirkung invers proportional zur dritten Potenz des Abstandes ist. Des Weiteren ist zu erkennen, dass eine Abhängigkeit von dem gyromagnetischen Ver-

hältnis besteht. So hat die dipolare Kopplung bei Kernen mit einem kleinen gyromagnetischen Verhältnis einen kleineren Einfluss. Dementsprechend hat die dipolare Kopplung bei Kernen mit einem hohen gyromagnetischen Verhältnis (z. B. ^1H) einen stärkeren Einfluss. Ferner skaliert die Stärke der dipolaren Kopplung aufgrund des $(3 \cos^2\theta - 1)$ Terms mit der Orientierung des Kern-Kern Vektors zum äußeren B_0 Feld. Dabei wird, je nach der Orientierung der Spins zueinander, das erzeugte Magnetfeld addiert oder subtrahiert. Die dadurch resultierende Änderung des lokalen Magnetfeldes am Spin verändert demzufolge die Resonanzfrequenz des Spins.⁴¹ Dies führt zu einer Linienverbreiterung.

In Flüssigkeiten spielt diese Art der Wechselwirkung keine Rolle, da durch die Molekularbewegung eine schnelle Richtungsänderung erfolgt und sich somit keine effektive dipolare Kopplung aufbauen kann.⁴¹

In einem Pulver können die Moleküle alle möglichen Orientierungen einnehmen und somit erhält man unter der Annahme, dass die dipolaren Kopplungen alleine auftreten, das sogenannte "Pake-Dublett" (Abbildung 4.6, rechts). Diese Linienform kommt daher zustande, dass sich die Kernspins I und S zueinander nur in zwei Orientierungen, entweder parallel oder antiparallel, ausrichten können. Somit erhält man günstige und ungünstige Energiewerte (Abbildung 4.6, links). Allerdings ist die Position zum äußeren Magnetfeld B_0 in allen Richtungen möglich.

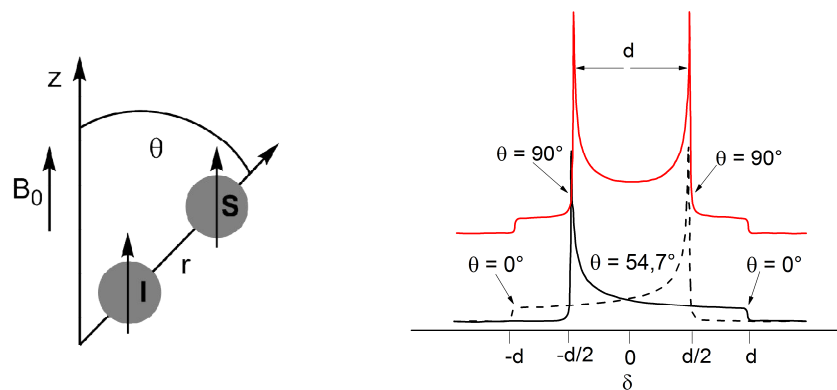


Abbildung 4.6: Links: Schematische Darstellung der dipolaren Kopplung zweier Kernspins; Rechts: Darstellung eines "Pake Musters" einer Festkörperprobe von zwei gekoppelten Kernspins. Der Abstand zwischen den beiden maximalen Intensitäten kann der dipolaren Kopplungskonstante d zugeordnet werden.⁴¹

Das Spektrum entsteht aus vielen Signalen, resultierend aus den vielen unterschiedlichen Orientierungen der Kernpaare zum Magnetfeld B_0 . Dabei ist die Hauptbande (mit der höchsten Intensität) des "Pake" Spektrums dem Kern-Kern-Vektor zuzuordnen, welcher senkrecht zum äußeren Magnetfeld liegt ($\theta = 90^\circ$), da der Großteil der Kristalle

in dieser Ebene liegen. Die Bande mit der niedrigsten Energie ist dementsprechend den Kristallen senkrecht zum äußeren Magnetfeld zuzuordnen ($\theta = 0^\circ$), da in dieser Orientierung die wenigsten Kern-Kern-Vektoren liegen. Ein besonderer Fall stellt eine Orientierung bei einem Winkel von $\theta = 54,74^\circ$ dar. Bei diesem sog. "magischen Winkel" geht der Term $(3 \cos^2 \theta - 1)$ gegen null und damit hat die dipolare Kopplung keinerlei Einfluss auf die Resonanzfrequenz.⁴¹

Häufig jedoch ist, dass das typische "Pakedublett" nicht zu beobachten ist, sondern die Signale nur eine Verbreiterung aufweisen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass nur ein isoliertes Kernspin-Paar betrachtet wird. In der Realität allerdings tritt eine Kopplung mit mehreren Kernen auf und es treten noch weitere typische Festkörper-Wechselwirkungen auf, welche noch im Folgenden diskutiert werden.

Anisotropie

Bei der chemischen Verschiebung spielt die Orientierung der Moleküle zum angelegten Magnetfeld eine entscheidende Rolle. Die Anisotropie der chemischen Verschiebung (*chemical shift anisotropy* CSA) ist eine Hauptursache für die Linienverbreiterung im statischen Festkörper-NMR-Spektrum. In einer Flüssigkeit mittelt sich der richtungsabhängige Anteil aufgrund der Molekularbewegung aus, so dass die Elektronendichte trotz unterschiedlicher Orientierungen sphärisch erscheint.

Bei einer kugelsymmetrischen Elektronenverteilung um den Kern erfährt der Kernspin immer die gleiche Abschirmung. Deswegen tritt nur eine Resonanzfrequenz auf. Viel häufiger ist aber die elektrochemische Umgebung um den Kern ellipsoid verteilt. Grund hierfür sind Bindungen oder freie Elektronenpaare. Somit ist die Abschirmung und damit die Resonanzfrequenz abhängig von der Orientierung der Elektronendichte zum angelegten Magnetfeld B_0 .

Zur Veranschaulichung wurde als Beispiel die chemische Verschiebung eines Carbonyl-C-Atoms relativ zur Position zum äußeren Magnetfeld herangezogen (Abbildung 4.7).⁴¹ Ist die kleine Achse der Elektronenwolke parallel zu B_0 ausgerichtet (Abbildung 4.7 a), so kann eine chemische Verschiebung mit hohen δ Werten beobachtet werden. Ist dagegen das Molekül wie in Abbildung 4.7 b zum Magnetfeld orientiert, tritt eine Verschiebung des Resonanzsignales zu kleineren Werten auf. Die kleinste chemische Verschiebung wird hervorgerufen, wenn die große Achse der Elektronenwolke entlang des äußeren Magnetfeldes verläuft.⁴¹

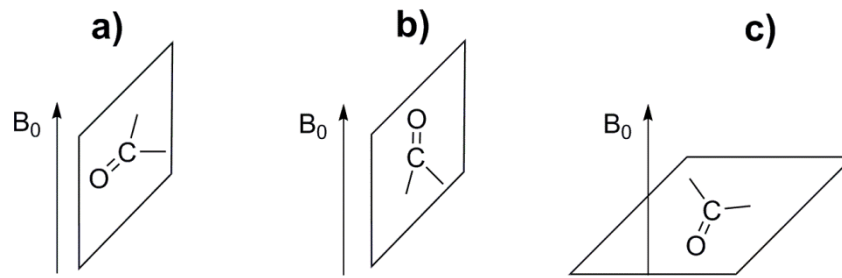


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der Hauptpositionen eines Moleküls (hier C=O) relativ zum äußeren Magnetfeld.⁴¹

Bei einer Probe in Pulverform können die Moleküle jede mögliche Position einnehmen, die aufgeführten Orientierungen legen dabei die Grenzen fest.⁴¹ In Flüssigkeiten herrscht eine isotrope elektronische Umgebung, da sich durch die Bewegung der Moleküle die unterschiedlichen Orientierungen ausgleichen. In Festkörpern allerdings kann eine anisotrope Umgebung beobachtet werden. Aufgrund der Richtungsabhängigkeit wird die Elektronendichte und damit die Abschirmungskonstante als Tensor beschrieben. Der symmetrische Teil des Abschirmungstensors kann durch ein molekülgebundenes Koordinatensystem (*Principal Axis System*, PAS), mit den Tensorelementen σ_{xx} , σ_{zz} , σ_{yy} dargestellt werden.

Liegt eine symmetrische Elektronenverteilung vor, so gilt hierbei $\sigma_{xx} = \sigma_{zz} = \sigma_{yy}$. Bei einer asymmetrischen elektronischen Umgebung kann zur Darstellung ein Ellipsoid (asymmetrischer Tensor) verwendet werden (Abbildung 4.8). Definitionsgemäß gilt dabei $\sigma_{xx} \leq \sigma_{yy} \leq \sigma_{zz}$. Somit zeigt σ_{xx} die geringste Abschirmung und damit auch die höchste Resonanzfrequenz. Bei einer Veränderung der Orientierung des Moleküls ändert sich somit auch die Lage der anisotropen Elektronenverteilung bezüglich B_0 .

Bei einer pulverförmigen Probe kann es nun zu unterschiedlichen Orientierungen des Tensors zum B_0 Feld kommen, wobei jede Orientierung eine Resonanzfrequenz erzeugt. Durch die Vielzahl möglicher Orientierungen kommt es zu einer Überlappung der Einzelsignale und ein typisches "Pulvermuster" entsteht.

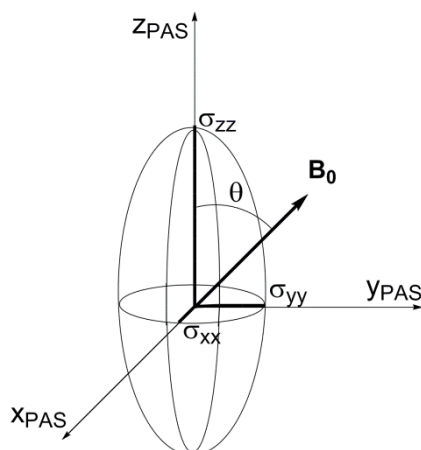


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung des symmetrischen Tensors in Form eines Ellipsoids der Anisotropie der chemischen Verschiebung.⁴²

Die Linienform der breiten Spektren ist auf die Symmetrie des Tensors zurückzuführen. Bei einem axialsymmetrischen Molekül mit den Hauptwerten $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} \leq \sigma_{zz}$ ergibt sich eine Signalfom wie in Abbildung 4.9 (links) aufgezeigt. Liegt dagegen ein Ellipsoid der Form $\sigma_{xx} \neq \sigma_{yy} \neq \sigma_{zz}$ vor, so ergibt sich ein Pulverspektrum, welches in Abbildung 4.9 (rechts) abgebildet ist.

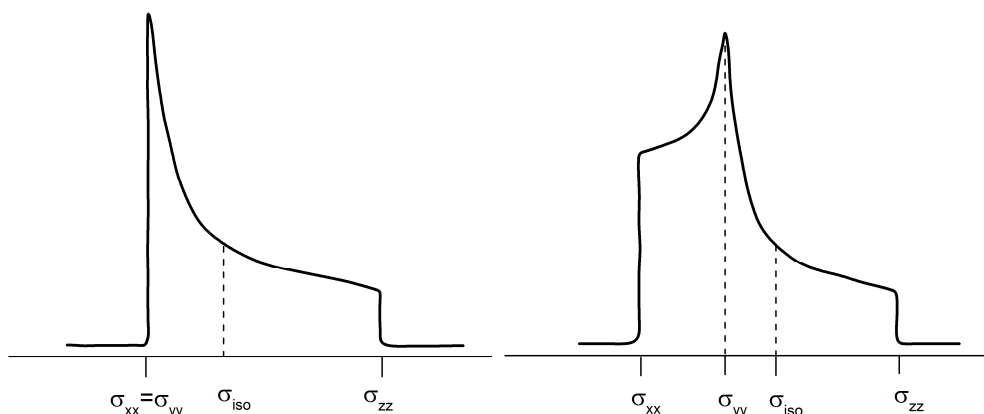


Abbildung 4.9: Statische NMR-Spektren mit einer (links) axialsymmetrischen Verschiebungsanisotropie ($\sigma_{xx} = \sigma_{yy} \leq \sigma_{zz}$) und einer (rechts) unsymmetrischen Verschiebungsanisotropie ($\sigma_{xx} \leq \sigma_{yy} \leq \sigma_{zz}$).⁴²

Aus den Tensorelementen lässt sich die isotrope chemische Verschiebung σ_{iso} , die Anisotropie Δ und der Asymmetrieparameter η ermitteln und somit die Form der CSA erklären.⁴³

$$\sigma_{iso} = \frac{1}{3} (\sigma_{xx}^{PAF} + \sigma_{yy}^{PAF} + \sigma_{zz}^{PAF}) \quad (21)$$

$$\Delta = \sigma_{zz}^{PAF} - \sigma_{iso} \quad (22)$$

$$\eta = \frac{(\sigma_{yy}^{\text{PAF}} - \sigma_{xx}^{\text{PAF}})}{\sigma_{\text{iso}}} \quad (23)$$

Die Anisotropie kann als maximale Abweichung vom isotropen Shift angesehen werden und gibt damit die Breite der CSA an. Der Asymmetrieparameter η gibt dabei das Verhältnis der Längen von σ_{xx} und σ_{yy} wieder. Somit kann also die Abweichung der Axialsymmetrie zu z angegeben werden. Durch den Asymmetrieparameter η kann die Form des typischen Pulverspektrums hergeleitet werden. In Abbildung 4.10 sind verschiedene Pulverspektren für einzelne molekulare Orientierungen dargestellt.

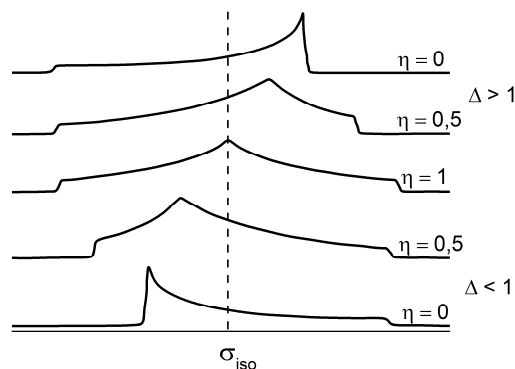


Abbildung 4.10: Linienformen für einzelne molekulare Orientierungen der CSA abhängig von verschiedenen Asymmetrieparametern. Die gestrichelte Linie kennzeichnet die Position des isotropen chemischen Shifts.⁴³

4.2.2. Methoden in der Festkörper-NMR-Spektroskopie

Magic-Angle-Spinning (MAS)

Die im Festkörper auftretenden orientierungsabhängigen Wechselwirkungen (dipolare Kopplung und Anisotropie) bewirken eine Linienverbreiterung in den NMR-Spektren. Durch diese breiten überlagerten Spektren ist eine Auswertung dieser deutlich erschwert bis unmöglich. Daher ist es notwendig in der Festkörper-NMR-Spektroskopie Techniken anzuwenden, welche eine Ausmittlung der Wechselwirkungen hervorbringen und somit eine höhere Auflösung garantieren.

Eine Methode hierbei ist die *Magic-Angle-Spinning* (MAS) Technik. Dabei wird die Probe in einem Winkel von $54,74^\circ$ (magischer Winkel) bezüglich des äußeren Magnetfeldes mit hoher Geschwindigkeit von mehreren Kilohertz rotiert. Mittels dieser Technik können sowohl die heteronuklearen dipolaren Kopplungen, als auch die Anisotropie ausgemittelt werden.

Wie bereits in Kapitel 4.2.1 (Dipolare Kopplung) gezeigt, ist der Term des Hamilton-Operators ($3 \cos^2 \theta - 1$) winkelabhängig. Besteht ein Winkel zwischen Kern-Kern-Vektor und dem äußeren Magnetfeld B_0 von $\theta = 54,74^\circ$, wird die dipolare Kopplung über eine Rotorperiode ausgemittelt. Dabei ist darauf zu achten, dass eine vollständige Ausmittlung der dipolaren Kopplung nur dann auftritt, wenn eine Rotationsgeschwindigkeit angewandt wird, welche ~ 5 mal größer ist als die dipolare Kopplung.

Dieses Prinzip gilt ebenfalls für die Wechselwirkung der Anisotropie der chemischen Verschiebung. Bei einer gewählten Rotationsfrequenz, die zehnmal größer als die Anisotropie ist, wird der anisotrope Term ausgemittelt und es bleibt nur ein isotropes Signal bestehen. Ist die Rotationsfrequenz kleiner als die Anisotropie, so ist ein Auftreten von sog. Rotationsseitenbanden zu beobachten.

Heteronukleare dipolare Entkopplung

Da zur Ausmittlung der heteronuklearen dipolaren Kopplung die Technik des MAS oftmals nicht ausreichend ist, besteht die Möglichkeit, diese Art der Kernspin Wechselwirkung durch das kontinuierliche Einstrahlen eines Radiofrequenzfeldes rf zu unterdrücken. Exemplarisch soll dabei eine ^1H - ^{13}C Entkopplung betrachtet werden. Durch das kontinuierliche Einstrahlen eines rf -Pulses bei der Larmorfrequenz des ^1H Kernes tritt ein ständiger Flip-Flop Prozess zwischen Spin-up und Spin-down Zuständen der Spins des ^1H Kernes auf. Dies führt dazu, dass die mittlere Orientierung der magnetischen Momente gegen Null geht.⁴¹ Damit kann auch keine dipolare Kopplung mehr zum ^{13}C Kern auftreten. Dies entspricht einem homogenen lokalen Magnetfeld für die ^{13}C Kerne, wodurch die Signale im Spektrum an Schärfe gewinnen.

Kreuzpolarisation (Cross-polarization CP)

Zur Aufklärung struktureller Eigenschaften von Substanzen sind häufig auch die NMR-Spektren von Kernen mit einer geringen natürlichen Häufigkeit (z. B. ^{13}C oder ^{15}N) von Interesse. Allerdings erzeugen diese Kerne aufgrund ihres geringen gyromagnetischen Verhältnisses nur schwache Intensitäten und erschweren damit eine effektive Auswertung der NMR-Spektren.

Um dennoch genügend Signalintensität zu erhalten, wird sich in der Festkörper-NMR-Spektroskopie der Technik der Kreuzpolarisation bedient. Dabei wird die Magnetisierung von leicht polarisierbaren Kernen (z. B. ^1H) auf schwach polarisierbare Kerne übertragen. Ein Austausch von Magnetisierung kann bei heteronuklearen Spins jedoch nicht energieneutral erfolgen.

Der Austausch von Magnetisierung kann aber über das synchrone Einstrahlen von rf -Pulsen ermöglicht werden. Es wird zunächst durch einen 90° Puls die Magnetisierung des "häufigen" Kernes (sehr oft Protonen) in die x,y Ebene gebracht. Anschließend werden zeitgleich Hochfrequenzfelder mit der jeweiligen Resonanzfrequenz für den I-Kernspin und den S-Kernspin eingestrahlt. Damit behält man die Magnetisierung auf der y -Achse. Dies wird auch Spin-Lock Puls genannt, welcher die Dephasierung der I-Spins verhindert. Um einen Austausch der Magnetisierung zu ermöglichen, muss nun die Hartmann-Hahn-Bedingung erfüllt sein.

$$\gamma_I \cdot B_{1(I)} = \gamma_S \cdot B_{1(S)} \quad (24)$$

Dabei werden die Nutationsgeschwindigkeiten des I- und S-Spins durch die Frequenz und die Amplitude des eingestrahlten Feldes ausgeglichen. Dies hat dann zur Folge, dass die Energiedifferenzen der Spin-up und Spin-down Niveaus für die I- und S-Spins gleich sind. Somit kann durch einen energieneutralen dipolaren Kontakt die Polarisation ausgetauscht werden.

Ein wichtiger Parameter der Kreuzpolarisation ist die Kontaktzeit, über die das Maß des Magnetisierungsaustausches gesteuert wird. Da es sich um eine dipolare Kopplung handelt, skaliert der Austausch mit dem Abstand. Da für kurze Abstände die dipolare Kopplung stark ist und der Magnetisierungsaustausch somit schnell vonstattengeht, ist nur ein kurzer Austausch notwendig. Dagegen ist für längere I/S-Abstände (z. B. quartäre C-N Bindungen) aufgrund der schwachen Kopplung nur ein langsamer Austausch möglich und damit ist eine lange Kontaktzeit nötig.

4.3. Poröse organische Polymere (POP)

Die Anwendungsgebiete der porösen organischen Polymere sind von vielfältiger Natur. So finden die Netzwerke Einsatz in der Gasspeicherung, Trennung von Gasgemischungen, Katalyse und als organische Halbleiter. Dabei spielt zur effizienten Anwendung der organischen Polymere die Generierung einer stabilen Porenstruktur eine wichtige Rolle.

Um Poren und somit hohe Oberflächen zu kreieren und ein miteinander verbundenes Porennetzwerk zu erhalten, können verschiedene Ansätze angewandt werden. Zum einen ist es möglich, Bausteine einzuführen, welche ein Kollabieren und somit ein effizientes Packen der polymeren Stränge verhindern.⁴⁴ Ein Vorteil dieser Methode zur Bildung eines Porennetzwerkes ist, dass auch im "trockenen" Zustand ein stabiles Porengeflecht bestehen bleibt.

Ein weiterer Ansatz zur Generierung von Poren ist der Einsatz von Porogenen. Dabei kann das eingesetzte Lösemittel eine besondere Rolle bei der Porenbildung spielen. Dabei ist allerdings der genaue mechanistische Weg bei der Bildung eines mikroporösen Geflechtes mit Hilfe des Templateffektes noch nicht genau geklärt.⁴⁵ Der Vorteil dieser Methode liegt in der einfachen Handhabung. Allerdings tritt oftmals bei Entfernung des Lösemittels ein Kollaps des Netzwerkes und somit eine ineffiziente Porenbildung auf.

Zur Entwicklung der POPs steht die ganze Bandbreite der organischen Chemie zur Verfügung, um sowohl ein stabiles Porengeflecht, als auch spezielle Funktionalitäten mittels geeigneter Bausteine oder Verbrückungsarten einzufügen. Neben metallorganischen Reaktionen, wie z. B. Friedel-Crafts-Reaktionen^{46,47}, Sonogashira-Kupplung^{48,49} oder der Click-Chemie^{50,51}, besteht auch die Möglichkeit, klassische Kondensationsreaktionen anzuwenden. Einige ausgewählte Reaktionen sind in Abbildung 4.11 und Abbildung 4.12 aufgezeigt.

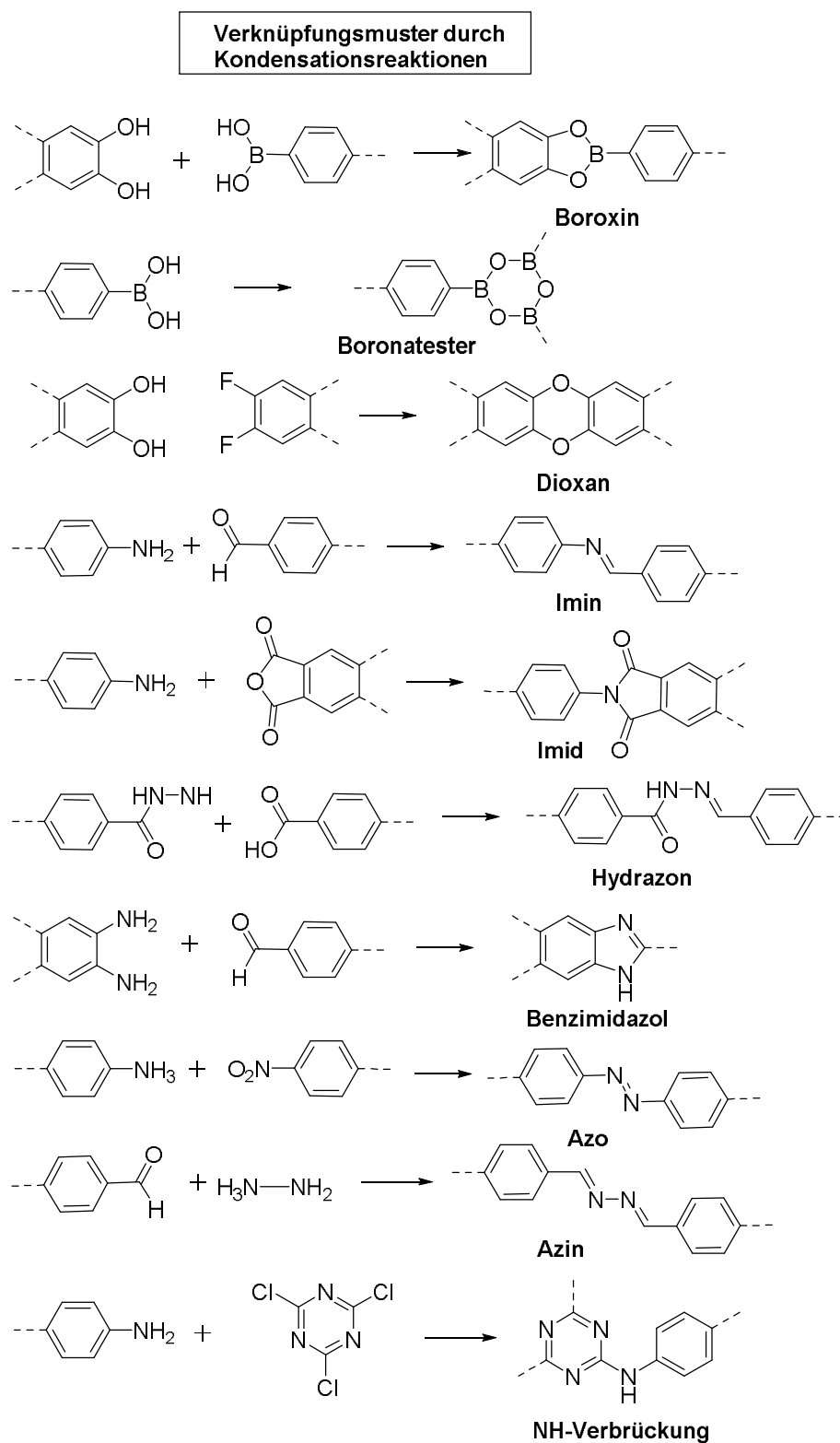


Abbildung 4.11: Kondensationsreaktionen zur Entwicklung von porösen organischen Netzwerken.

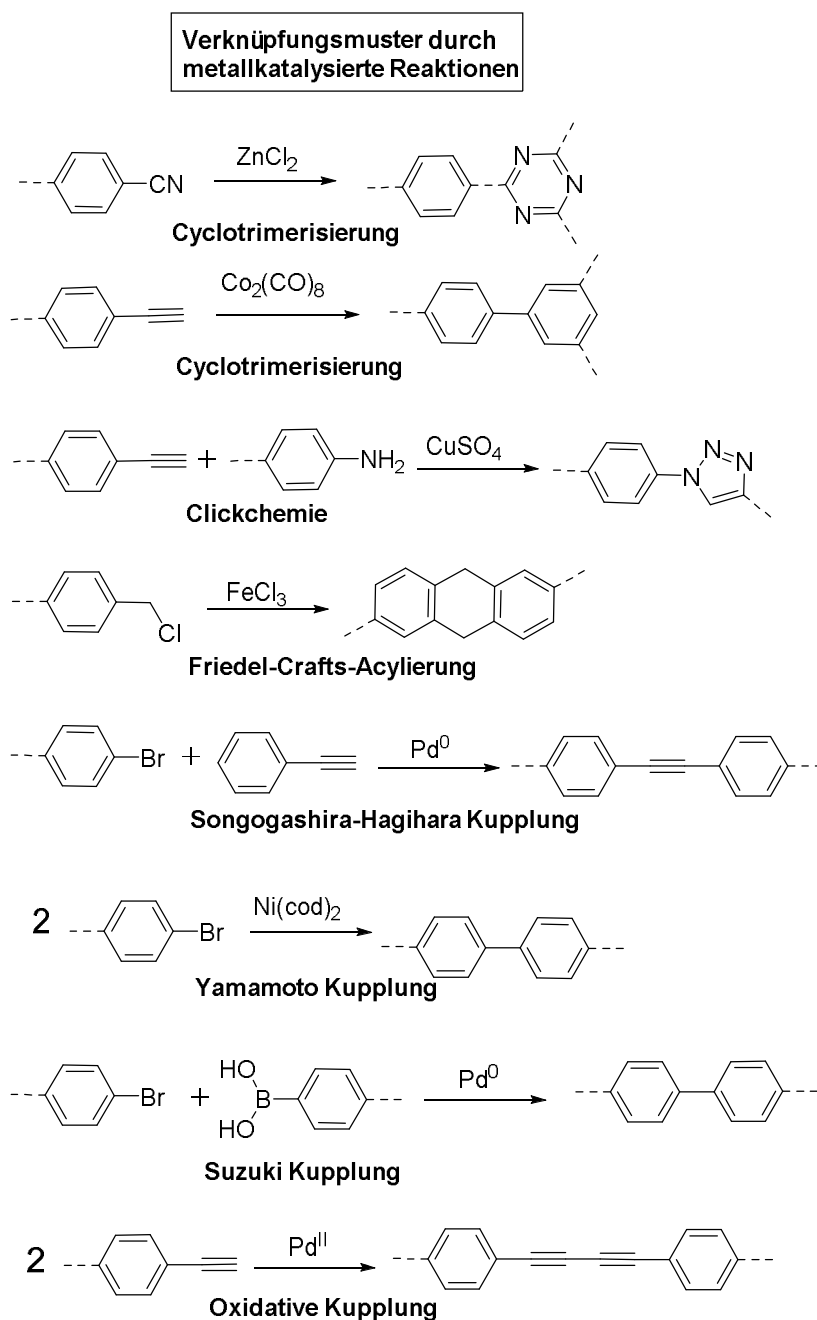


Abbildung 4.12: Metallkatalysierte Reaktionen zur Darstellung von porösen organischen Netzwerken.

Die porösen organischen Polymere lassen sich grob in zwei Klassen einteilen. In geordnete, kristalline Netzwerke und in ungeordnete, amorphe Netzwerke.

Die Synthese von kristallinen Systemen verläuft in der Regel über reversible Reaktionen. Dies hat den Vorteil einer "Fehlerkorrektur", bei der die thermodynamisch stabilen Produkte entstehen.⁵² Irreversible Syntheserouten führen häufig zu amorphen, kinetisch kontrollierten Netzwerken. Dabei ist allerdings zu beachten, dass eine reversible Route nicht zwingend zu einem kristallinen System führen muss.⁴⁵ Vielmehr

sind Parameter, wie die verwendeten Bausteine und Reaktionsbedingungen, wichtige Stellschrauben, um ein geordnetes System zu erhalten.

Besondere Anwendungen der kristallinen porösen Netzwerke ist die Katalyse, was durch die sehr enge Porengrößenverteilung bedingt ist. Dies ist vergleichbar mit den verwandten Zeolithen. Des Weiteren ist die Strukturanalyse im Vergleich zu den amorphen Systemen z. B. durch die Röntgendiffraktion deutlich vereinfacht.⁴⁵

Dennoch ist ein geordnetes System nicht zwingend für die entsprechende Anwendung von Nöten. Vielmehr muss das poröse Netzwerk spezifische Eigenschaften mit sich bringen, um den Einsatz in das dafür vorgesehene Gebiet (Wasserstoffspeicherung, CO₂ Separation) zu finden. So nehmen eine hohe Oberfläche, chemische und thermische Stabilität oder spezielle funktionelle Gruppen eine deutlich größere Rolle in der Applikation der porösen Systeme als die Ordnung im Netzwerk ein.

Im Folgenden werden verschiedene poröse organische Polymere mit deren spezifischen Eigenschaften und Anwendungsgebieten vorgestellt.

4.3.1. Kristalline poröse organische Polymere

4.3.1.1. Covalent organic frameworks COFs

Die geordneten porösen Polymere, auch COFs (*covalent organic frameworks*) genannt, können sowohl zweidimensionale, als auch dreidimensionale Strukturen ausbilden. Dabei können solvothermale und ionothermale Syntheserouten oder auch mikrowellenunterstützte Reaktionen zur Ausbildung von COFs angewandt werden.

Der erste COF wurde 2005 von *Yaghi et al.*⁵³ hergestellt, indem er durch eine Selbstkondensation von 1,4-Benzoldiboronsäure zum zweidimensionalen Netzwerk COF-1 gelangte (Abbildung 4.13). Das kristalline Netzwerk zeigt eine hohe Oberfläche von 711 m² g⁻¹ und eine hohe thermische Stabilität (500 - 600 °C). Mit diesem Netzwerk wurde die Klasse der boronsäurebasierten COFs gebildet.

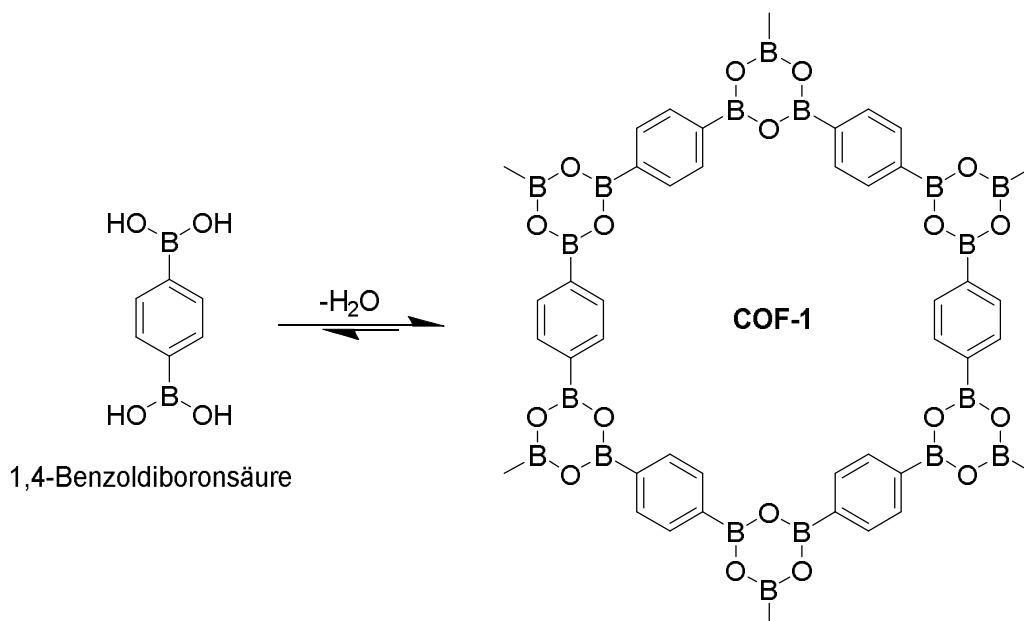


Abbildung 4.13: Bildung des COF-1 durch die Selbstkondensation von 1,4-Benzoldiboronsäure.⁵³

Eine deutliche Erhöhung der Oberfläche der boronbasierten COFs konnte durch den Einsatz von tetraedrischen Bausteinen via Selbstkondensation erreicht werden. Im Falle des 3D-COF-103 ist damit eine Oberfläche von $4210 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ erzielt worden.⁵⁴

Neben dem Prinzip der Selbstkondensation ist es ebenfalls möglich, boronbasierte COFs mittels Co-Kondensation darzustellen. Dazu wird eine Boronsäuregruppe mit zwei Hydroxylgruppen zur Reaktion gebracht, wobei ein Fünfring aus $\text{C}_2\text{O}_2\text{B}$ entsteht (Abbildung 4.11). Der Vorteil liegt darin, dass hierdurch eine größere Vielfalt an Funktionalitäten und Eigenschaften in die Netzwerke eingebracht werden kann, da eine Synthese mit zwei oder mehr Monomeren notwendig ist.⁵⁵ Basierend auf dem Ansatz der Co-Kondensation konnte aus 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylen (HHTP) und 4,4'-Diphenylbutadiynebis(boronsäure) (DPB) ein 2D-COF hergestellt werden.⁵⁶ Durch den Einsatz unterschiedlicher Monomere ist es möglich, die Porengröße individuell einzustellen.

Boronbasierte COFs zeigen in der Regel hohe Oberflächen und eine geringe Dichte auf. Des Weiteren besitzen sie oftmals hohe thermische Stabilitäten bis zu 600°C . Der Nachteil der Boron-COFs liegt allerdings in ihrer Instabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit, wodurch ihre praktische Anwendung und ihr Einsatzgebiet stark limitiert wird.⁵⁵ Aufgrund der auftretenden Nachteile der boronverlinkten COFs wurde intensiv nach neuen porösen kristallinen Netzwerken geforscht. Im Laufe der Jahre konnten COFs mit u. a. Azineinheiten^{57,58}, Hydrazoneinheiten⁵⁹⁻⁶¹, Phenazinen⁶², Iminen⁶³⁻⁶⁹ und

Azodioxiden⁷⁰ entwickelt werden. Ein Beispiel für einen iminbasierten COF wird im folgenden Kapitel 4.3.2.1 weiter aufgezeigt und beschrieben.

Eine besondere Gruppe der kristallinen porösen Netzwerke stellen die triazinbasierten Polymere dar (*Covalent triazine-based frameworks CTFs*). Allerdings muss hierbei angemerkt werden, dass die CTFs oftmals nur einen geringen Grad an Kristallinität aufweisen und daher strenggenommen nicht zur Kategorie der COFs gehören.

Diese Untergruppe der COFs wird mittels Cyclotrimerisierung von Nitrilen üblicherweise in einer Zinkchloridschmelze bei Temperaturen um die 400 °C hergestellt. Die bekanntesten Vertreter dieser CTFs sind CTF-0⁷¹, CTF-1⁷² und CTF-2⁷³.

Weiterführende Arbeiten von *Copper et al.* haben gezeigt, dass es ebenfalls möglich ist, die CTFs unter milden Bedingungen unter Anwendung der Lewisäure Trifluormethansulfonsäure (CF₃SO₃H) als Katalysator in einer Mikrowellensynthese herzustellen.⁷⁴ Dabei konnten sowohl amorphe, als auch kristalline Netzwerke erhalten werden. Im Falle der geordneten CTFs wurden Oberflächen bis zu 542 m² g⁻¹ erreicht.⁷⁴

Zwar zeigen die CTFs häufig eine geringere Kristallinität, dennoch kann im Vergleich mit den boronbasierten COFs eine deutlich höhere chemische und thermische Stabilität beobachtet werden.⁵⁵

4.3.2. Amorphe poröse organische Polymere

Zur Darstellung von amorphen porösen organischen Polymeren steht die ganze Bandbreite der organischen Chemie zur Verfügung. Dabei sind im Vergleich zur Generierung von kristallinen porösen Systemen keine Restriktionen, wie z. B. eine reversible Reaktion, gesetzt. Dadurch wird nicht nur die Verlinkung der Polymere vielfältiger, sondern gleichzeitig ist die Auswahl an potentiellen Bausteinen deutlich größer. Damit ist es einfacher gezielt Funktionalitäten einzubringen. Diese Vorteile der amorphen porösen organischen Polymeren ermöglichen die Entwicklung der unterschiedlichsten Arten an porösen Netzwerken. Aufgrund der hohen Diversität und das Fehlen einer einheitlichen Nomenklatur ist es allerdings schwer, eine klare Einteilung der Polymere in einzelne Klassen zu finden. Des Weiteren gibt es keine klaren Regeln zur Einteilung in Gruppen. Dennoch wurde im Rahmen dieser Arbeit eine grobe Klassifizierung der einzelnen Systeme vorgenommen:

Imide⁷⁵⁻⁸⁵, *Polymers of intrinsic microporosity PIMs*,⁸⁶⁻⁸⁹, *Benzimidazol linked polymers BILP*⁹⁰⁻⁹⁵, Carbazolbasierte Netzwerke,^{46,96-99} *Hypercrosslinked Polymers HCPs*¹⁰⁰⁻¹⁰³,

Conjugated microporous polymer CMP^{104,20,105}, *Element organic framework EOF*^{106,107,108}, *Porous aromatic framework PAF*^{109,110-114}, *Amide*¹¹⁵⁻¹¹⁸, *Porous organic polymers POP* durch Click-Chemie.^{51,119-121}

Da eine genauere Beschreibung der einzelnen porösen Polymere den Rahmen dieser Arbeit übersteigen würde, sind im Folgenden nur einzelne, für diese Arbeit relevante amorphe poröse Polymere aufgeführt.

4.3.2.1. Schiff Base Netzwerke

Die Schiff Base Chemie zur Generierung von Iminverlinkungen zur Synthese von porösen organischen Netzwerke wurde, aufgrund ihrer besonderen Vorteile, immer mehr Beachtung zuteil. Die Attraktivität dieser Syntheseart liegt u. a. in ihrer reversiblen Reaktion, welche für die Bildung von kristallinen Produkten erforderlich ist.¹²²

Des Weiteren erweist sich die Iminreaktion als eine einfache Kondensation, wobei nur Wasser als Nebenprodukt anfällt und kein teurer und schwer entfernbarer Metallkatalysator benötigt wird.¹²² Ein besonderer Vorteil liegt in der Natur der Iminbindung selbst begründet. Da die C=N Bindung als Lewisbase fungiert, ist diese Art der Verbrückung besonders interessant für die Adsorption von lewissauren Gästen (z. B. CO₂).¹²²

Die Reaktion selbst verläuft nur zwischen einer Aminfunktion und einer Aldehydfunktion. Da zur Darstellung dieser funktionellen Gruppen keine komplizierten Synthesen von Nöten sind und diese damit leicht zugänglich sind, ist es möglich, auf einen breiten Pool an Bausteinen zurückzugreifen.¹²² Damit kann auch eine Vielzahl an unterschiedlichsten Iminpolymeren mit spezifischen Eigenschaften dargestellt werden.

Das Prinzip der Bildung einer Iminbindung durch die Polykondensation von Amin und Aldehyd wurde erstmals von *Müllen et al.*¹²³ 2009 zur Bildung von porösen Netzwerken verwendet. Die auf Melamin basierten amorphen Systeme erreichten dabei Oberflächen zwischen 842 m² g⁻¹ und 1377 m² g⁻¹. Diese Netzwerke zeichneten sich vor allem durch ihre hohe Stickstoffdichte von über 40 % aus. Allerdings wurde hierbei aufgrund des Melaminbausteins keine klassische Iminbindung erreicht, sondern es erfolgte die Bildung einer Aminoalbindung (Abbildung 4.14).

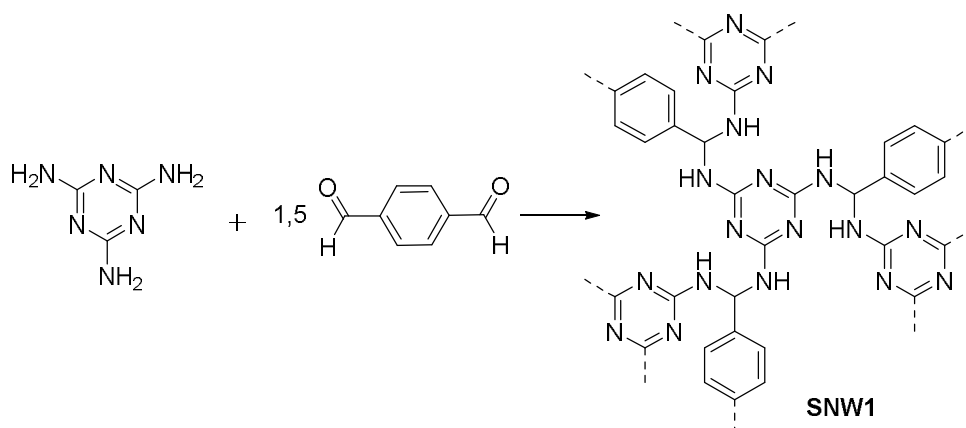


Abbildung 4.14: Syntheseroute des melaminbasierten Aminatednetzwerkes SNW1 aus Melamin und Terephthalaldehyd.¹²³

Das erste klassische poröse Iminpolymer konnte nur kurze Zeit später von *Kanatzidis* und *Nguyen*¹²⁴ veröffentlicht werden. Die mikroporösen organischen Polymere (POPs) aus einfachen Trialdehyden und verschiedenen Diaminen (Abbildung 4.15) weisen Oberflächen bis zu $1521 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf. In dieser Arbeit konnte auch gezeigt werden, dass die Reaktionsbedingungen (Monomerkonzentration, Dauer, Lösemittel usw.) einen entscheidenden Einfluss auf die Porosität der Netzwerke haben.

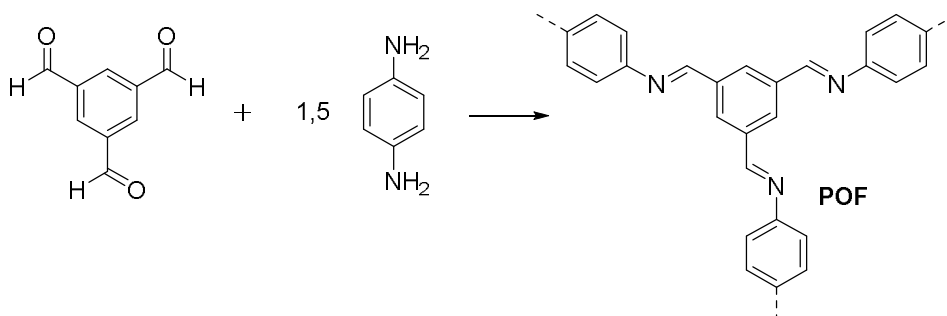


Abbildung 4.15: Syntheseroute des Iminnetzwerkes POF aus 1,3,5-Triformylbenzol und 1,4-Phenyldiamin.¹²⁴

Neben den amorphen Systemen war es aufgrund der reversiblen Natur der Reaktion möglich, wie bereits in Abschnitt 4.3.1.1 erwähnt, kristalline Produkte zu entwickeln. Dabei ist besonders der von *Yaghi* und Gruppe vorgestellte COF-300⁶³ hervorzuheben (Abbildung 4.16). Der 3D-COF wurde aus einem tetraedrischen Baustein Tetra-(4-anilyl)methan und dem linearen Terephthalaldehyd dargestellt. Die interpenetrierende diamantartige Struktur des COF war bis dahin noch nie bei einem porösen Iminpolymer aufgetreten.⁶³

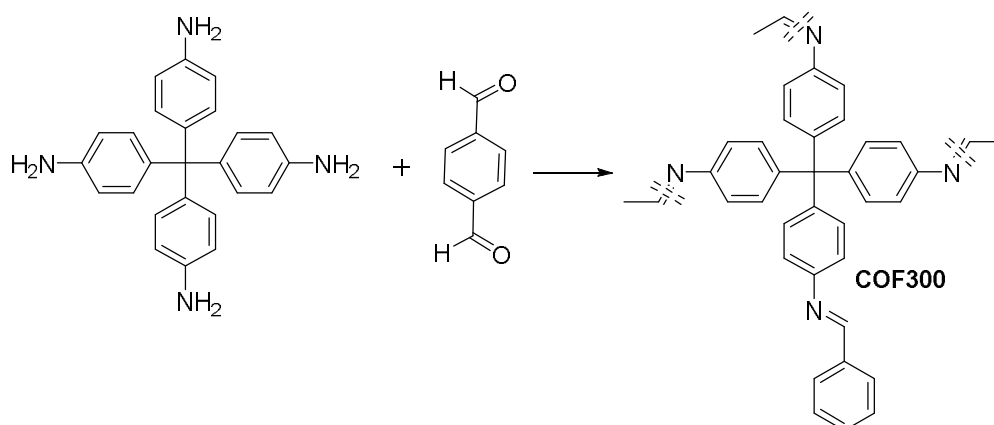


Abbildung 4.16: Syntheseroute zum 3D-Netzwerk COF 300 aus *N*-Benzylidenanilin und Terephthalaldehyd.⁶³

Die bereits angeführten Vorteile der Verwendung der Iminverlinkung in porösen Netzwerken führte dazu, dass diese Art des Polymers immer mehr in den Fokus der porösen organischen Polymerforschung rückte. Die Folge daraus war, dass eine Vielzahl an Netzwerken, basierend auf der Schiff Base Chemie, veröffentlicht wurde.^{64,125-}

131

4.3.2.2. Azoverlinkte poröse Netzwerke

Eine relativ junge Klasse der porösen organischen Netzwerke bilden die azoverlinkten Polymere. Daher sind noch wenige Beispiele in der Literatur zu dieser Gruppe von porösen Polymeren zu finden.

Der Vorteil dieser Klasse besteht darin, dass die N=N Bindung eine geringe Affinität für eine Adsorption von N₂ aufweist.¹³² Dies bedeutet, dass sich aus einer Gasmischung, wie z. B. CO₂/N₂, bevorzugt das andere Gas (hier: CO₂) an das Netzwerk anlagert. Somit erweisen sich die azoverlinkten porösen Netzwerke als besonders geeignetes Material für die Gasseparationstechnik.

Ein weiterer Vorteil der Azosysteme liegt in der breiten Auswahl an verschiedenen Syntheserouten zur Darstellung der N=N Bindung. Dadurch steht eine deutlich größere Auswahl an Bausteinen zur Entwicklung der porösen Netzwerke zur Verfügung und eine höhere Vielfalt an Polymeren ist dadurch erreichbar.

Es besteht die Möglichkeit, die azoverlinkten Polymere mittels einer metallkatalysierten Homokupplung zu generieren. Mit diesem Ansatz wurde von den Mitarbeitern aus der *EI-Kaderi* Gruppe erfolgreich eine Reihe von ALP Polymeren (*azo-linked porous organic polymers*) unter Anwesenheit eines Kupfer(I)bromid-Katalysators entwickelt.¹³³ Dabei wurden vier unterschiedliche anilinanaloge Bausteine zur Synthese verwendet.

Die Polymere erreichen spezifische Oberflächen bis zu $1335 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (ALP-1) und CO_2 Aufnahmekapazitäten bis zu $5,37 \text{ mmol g}^{-1}$. Durch diese Aufnahmewerte erweist sich dieses System bis dato als erfolgreichstes Netzwerk zur CO_2 Aufnahme. In Abbildung 4.17 ist exemplarisch die Synthese zum ALP-1 aus 2,6,12-Triaminotriptycene dargestellt.

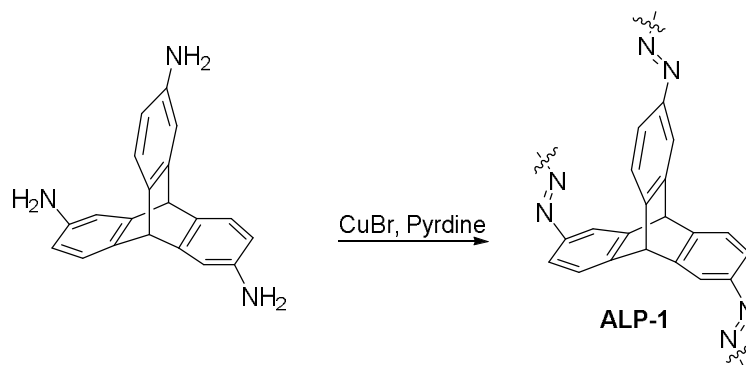


Abbildung 4.17: Synthese des azoverlinkten ALP-1 mit Kupfer(I)bromid als Katalysator.¹³³

Eine weitere Gruppe von azoverlinkten organische Polymeren, welche mittels metallkatalysierter Homopolymerisation hergestellt wurde, stellen die von *Lu et al.* entwickelten azo-POFs dar (azo-POF-1 in Abbildung 4.18 dargestellt).¹³⁴ Die Synthese erfolgt durch eine reduktive Homokupplung zwischen zwei aromatischen Nitrobausteinen. Trotz der moderaten Oberflächen von $439 - 755 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ sind CO_2/N_2 Selektivitäten bis zu 76 erreichbar.

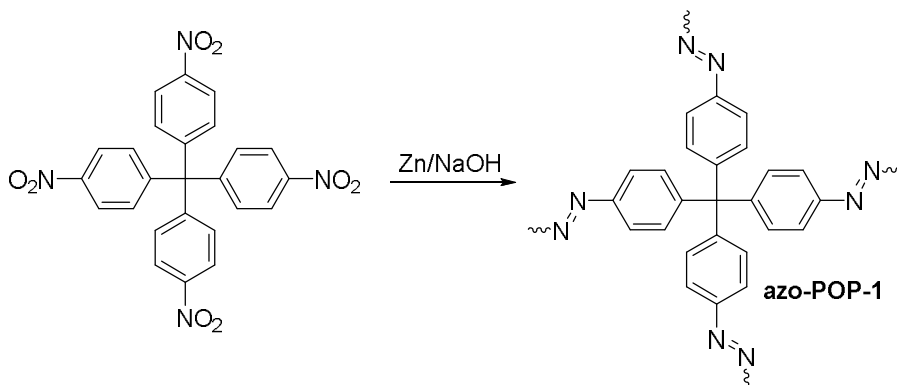


Abbildung 4.18: Synthese des azoverlinkten azo-POF-1 unter Anwesenheit von NaOH mit Zink als Katalysator.¹³⁴

Eine alternative Herangehensweise zur Herstellung der $\text{N}=\text{N}$ Verlinkung in porösen Netzwerken wurde von *Patel et al.*^{1,132} verwendet (Abbildung 4.19). Hierbei wurde auf die Verwendung von Metallkatalysatoren verzichtet und eine direkte Kopplung von aromatischen Nitrobausteinen mit Aminmonomeren unter basischen Bedingungen durchgeführt. Durch diese einfach durchzuführende Syntheseroute¹³⁵ war es möglich,

eine Vielzahl an verschiedenen azo-COPs darzustellen.^{1,132} Dabei wurden sowohl nahezu unporöse Systeme, aber auch Polymere mit Oberflächen von $730 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ erhalten. Des Weiteren zeigt sich bei den azo-COPs eine untypische Steigerung der Selektivitätseigenschaft der Netzwerke mit höheren Temperaturen.¹³² Dieses Verhalten war bis dato bei keinem anderen porösen organischen Polymer zu beobachten.

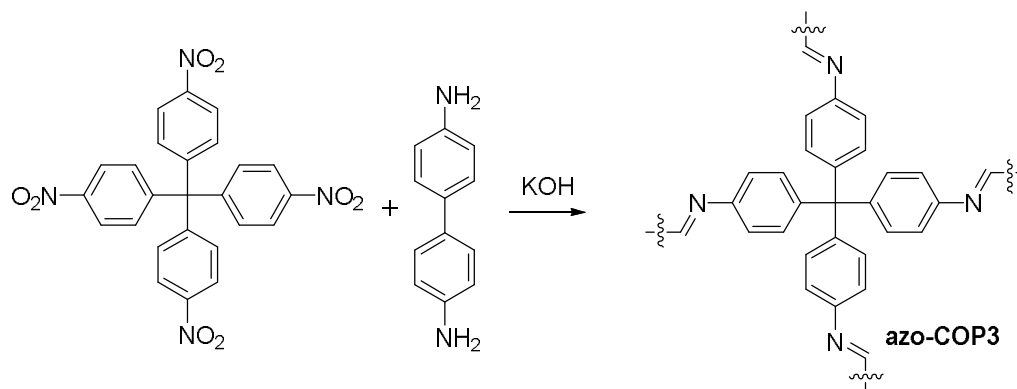


Abbildung 4.19: Synthese des azoverlinkten azo-COP3 als Beispielsubstanz unter Anwesenheit von KOH.^{1,132}

4.3.3. Anwendungsgebiete der porösen organischen Polymere

Eigenschaften, wie die hohe Stabilität, die hohen Oberflächen und die einfache Einführung spezifischer Funktionalitäten, machen die porösen organischen Polymere, sowohl kristalline, als auch amorphe, zu potentiellen Materialien für die unterschiedlichsten Anwendungen.

Ein besonders großes und vielversprechendes Gebiet zur Anwendung der porösen Netzwerke stellt die Gasspeicherung und Separation dar. Dabei ist die Speicherung von Wasserstoff^{91,136-141}, Methan^{142,143}, oder Kohlenstoffdioxid^{14,19,7,16} von besonderem Interesse. Im Zuge dessen spielt hierbei nicht nur die reine Speicherung der Gase eine große Rolle, sondern häufig wird auch die Anwendung in der Separation von Gasmischungen (z. B. CO_2/N_2 oder CO_2/CH_4) betrachtet. Die Anwendung und Zielsetzung hierfür wurde ausführlich in der Einleitung dieser Arbeit diskutiert. Um eine Übersicht über einzelne Adsorptionsdaten von verschiedenen Gasen sowie den Selektivitätsfaktoren verschiedener Polymerklassen zu erhalten, wurden in Tabelle 2 einige Werte und Beispiele aufgezeigt.

Tabelle 2: Übersicht verschiedener poröser organischer Polymerklassen zur Anwendung in der Gasspeicherung und Separation von CO₂, H₂ oder CH₄.

Substanz	CO ₂ Aufnahme / mmol g ⁻¹ (0°C)	H ₂ Aufnahme / Gew % (-262,15°C)	CH ₄ Aufnahme / mmol g ⁻¹ (0°C)	Selektivität CO ₂ /N ₂	Selektivität CO ₂ /CH ₄
COF					
COF102 ^{141,144}	2,8 (55 bar, 25°C)	7,2 (35 bar)	4,3 (35 bar)		-
COF301 ¹⁴⁰	-	6,8 (35 bar)	-	-	-
CTF					
CTF 400 ¹³⁹	4,1 (1 bar)	4,4 (20 bar)	-	16 (25°C)	-
PCTF-1 ¹⁴⁵	3,3 (1 bar)	1,9 (1 bar)	1 (1 bar)	-	-
Imine					
ILCOF-1 ⁶⁴	1,4 (1 bar)	1,3 (1 bar)	0,2 (1 bar)	-	-
PPF-1 ¹³⁰	6,6 (1 bar)	0,6 (1 bar)	0,6 (1 bar)	15 (0°C)	11 (0°C)
BILPs					
BILP-4 ⁹⁰	5,3 (1 bar)	0,5 (1 bar)	0,6	79 (0°C)	10 (0°C)
BILP-10 ¹³⁷	4,0 (1 bar)	1,6 (1 bar) 17,3 (40 bar)	-	128 (0°C)	14 (0°C)
BILP-1 ⁹¹	4,3 (1 bar)	1,9 (1 bar)	0,5	70 (0°C)	10 (0°C)
BLP12 ¹³⁸	2,9 (1 bar)	1,9 (1 bar)	0,7	-	-
PAFs					
PAF-3 ¹⁴⁶	1,8 (1 bar)	5,5 (60 bar)	0,4 (1 bar)	87 (0°C)	-
PAF1@Li ¹⁴⁷	8,99 (1,2 bar)	2,7 (1,2 bar)	1,3 (1,2 bar)	-	-
Imide					
AMP-3 ⁸³	4,2 (1 bar)	1,9 (1,1 bar)	-	-	-
TPI3@IC ¹⁴⁸	2,2 (1 bar)	1,4 (1 bar)	3,13 (20 bar)	77 (0°C)	2 (0°C)
HCP					
HCP(1) ¹⁴⁹	-	1,6 (1,12 bar)	4,4 (15 bar)	-	-
HCP-1 ¹⁰¹	3,01 (1 bar)	-	-	-	-
PIM					
Trip-PIM ¹⁵⁰	-	3,5 (15 bar)	-	-	-
PIM-1 ⁸⁹	-	1,0 (1 bar)	-	-	-
PIM-OFP3 ⁸⁵	4,91 (1 bar)	-	-	-	-
Andere					
Click ¹⁵¹	3,86 (1 bar)	-	-	15 (25°C)	
PNN-6 ¹⁵²	3,6 (1 bar, 25°C)	-	0,2 (1 bar)	17 (25°C)	-

Aufgrund der hohen Oberflächen, der guten chemischen Stabilität und der guten Zugänglichkeit von Gasmolekülen in porösen organischen Polymeren ist ebenfalls der Einsatz in der Katalyse interessant.¹⁵³ Dabei kann das Netzwerk als Trägermaterial für die katalytische Einheit (z. B. Palladium) dienen.¹⁵⁴⁻¹⁵⁶ Außerdem kann die katalytische Einheit ein Bestandteil des Rückgrates des porösen Systems sein und fungiert unter völlig metallfreien Bedingungen als Organokatalysator.¹⁵⁷⁻¹⁵⁹

Eines der ersten porösen organischen Netzwerke, welches Einsatz in der Katalyse fand, wurde von *Wang et al.*¹⁶⁰ realisiert. Der iminverlinkte 2D-COF wurde aus 1,3,5-Triformylbenzol und 1,4-Diaminobenzol mittels einer Polykondensation hergestellt. Durch die Iminfunktionalität ist es sehr gut möglich, Pd(II) zwischen den Schichten einzulagern und somit eine zweizählige Koordination zu den N Atomen der Schiffbase Funktionen zu erreichen. Mit dem dadurch entstehenden Pd/COF-LZU1 kann eine breite Masse an Substraten in der Suzuki-Miyaura Reaktion katalytisch umgewandelt werden.¹⁶⁰

Obwohl besonders geordnete Strukturen ein hohes Potential in der Anwendung der heterogenen Katalyse bieten, finden dennoch auch amorphe Netzwerke in diesem Gebiet Einsatz. So kann ein aus Eisen(III)phthalocyanin und Perylentetracarboxyldianhydrid hergestellter FePPOP erfolgreich in der Oxidation von Benzylalkohol und Benzaldehyd eingesetzt werden.¹⁶¹

Neben der Verwendung von Metallspezies ist auch der Einsatz von Organokatalysatoren möglich, um Synthesen katalytisch ablaufen zu lassen. Auch hier können poröse organische Netzwerke eingesetzt werden. Ein Beispiel hierfür sind die von *Kundu et al.*¹⁵⁹ entwickelten PPOPs. Die pyrenhaltigen, mittels Friedel-Crafts-Alkylierung dargestellten Systeme, besitzen durch eine nachträgliche Einführung SO₃H saure Zentren. Diese katalytisch aktiven Zentren eignen sich besonders für die Synthese von Biodiesel via einer Veresterung von langkettigen Fettsäuren und Estern bei Raumtemperatur.

Sehr viele der porösen organischen Netzwerke besitzen ein ausgedehntes π -Elektronensystem und somit ein konjugiertes System. In der Kombination eines durchgehenden Porennetzwerkes und der hohen Stabilität zeichnen sich diese Netzwerke als perfekte Materialien in Halbleiteranwendungen von der organischen Elektronik bis zur Photokatalyse aus.¹¹⁹

Der Einsatz der Systeme in der Photokatalyse zur Generierung von Wasserstoff aus Wasser konnte bereits von *Lotsch et al.*⁵⁹ beschrieben werden. Der 2D-COF mit einer Hydrazonverlinkung erreicht unter Anwesenheit von Platin und bei basischen Bedingungen eine Wasserstoffproduktion bis zu 1970 mmol h⁻¹ g⁻¹. Des Weiteren kann H₂ über mehrere Stunden bei UV-Bestrahlung produziert werden.

Ein weiteres Beispiel ist das Heptazinpolymer mit einer NH-Verknüpfung aus der Gruppe von *Arne Thomas*.¹⁶² Dieses, zu den polymeren Kohlenstoffnitriden verwandte Netzwerk, kann durch eine einfache Polykondensation unter milden Bedingungen hergestellt werden (Abbildung 4.20) und unter Zusatz von Platin und Trithanolamin zur photokatalytischen Wasserstoffproduktion eingesetzt werden.

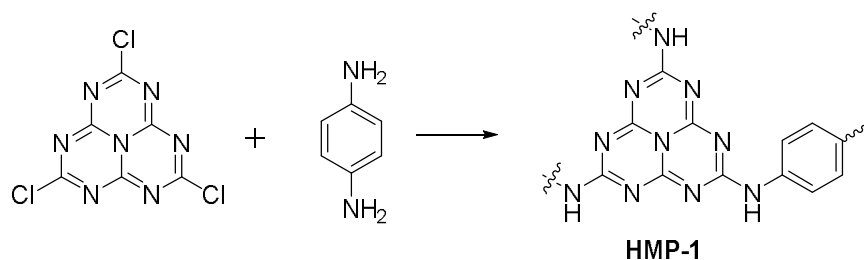


Abbildung 4.20: Syntheseroute des heptazinbasierten mikroporösen Polymers HMP-1.¹⁶²

Ein ebenfalls wichtiges und interessantes Einsatzgebiet der organischen porösen Halbleiter bietet die Photovoltaik und OLED Forschung. 2D-COFs mit ihren π - π Wechselwirkungen zwischen den Schichten sind besonders für diese Art der Anwendung geeignet. Dabei wurden verschiedene COFs, wie z. B. der pyrenhaltige Borsäure-COF¹⁶³, ein COF mit Phthalocyanineinheiten¹⁶⁴ oder thiophenbasierte COFs¹⁶⁵, entwickelt. Der Nachteil der zweidimensionalen COFs liegt, bedingt durch die Schichtanordnung, in der geringen Stabilität und der eingeschränkten Konjugation des π -Systems. Aufgrund dessen wurde von *Jiang et al.*⁶² ein 3D-COF entwickelt, welcher ein konjugiertes System in alle drei Raumrichtungen aufweist und somit für Halbleitertechniken angewandt werden kann.

Doch nicht nur COFs, also kristalline Produkte, finden Anwendung als organische Halbleiter. Ebenfalls finden amorphe poröse Netzwerke in diesem Gebiet Einsatz. Ein Beispiel hierfür sind zwei benzimidazolbasierte Polymere BILP-17 und BILP-18 aus einer einfachen Kondensationsreaktion.¹⁶⁶ Die Netzwerke weisen eine Bandlücke von 2,02 eV und 2,16 eV auf und zeigen eine Emission in der orange-roten Region (600 - 630 nm).

Kapitel 5

Ergebnisse und Diskussion

5.1. Poröse iminbasierte Netzwerke (PIN)

5.1.1. Synthese und Struktur

Im Folgenden soll die Synthese und Struktur poröser Netzwerke, hergestellt mittels Schiff Base Chemie, beschrieben werden. Aufgebaut sind die porösen Iminnetzwerke (PINs)¹⁶⁷ auf dem Grundbaustein 2,4,6-Aminophenyl-1,3,5-triazin. Der Vorteil dieses Monomers liegt in der hohen Stickstoffdichte, resultierend aus dem eingebauten Triazinring. Um planare Strukturen zu vermeiden, wurden als Aldehydmonomere 9,10-Anthracenedicarboxaldehyd (PIN1) und 4,4',4'',4'''-Methantetrakisbenzaldehyd (PIN2) verwendet. Im Falle des 9,10-Anthracendicarboxaldehyd entsteht nach der Ausbildung der Iminfunktion eine elektronische Abstoßung zwischen dem Wasserstoffatom an der Anthraceneinheit und am erzeugten Imin. Dies führt zu einer Verdrehung des Anthracenringes um ungefähr 30°. ³⁰ Nachgewiesen werden konnte dies mit Hilfe von quantenmechanischen Rechnungen, durchgeführt von Kilian Bärwinkel (Anorganische Chemie III, Universität Bayreuth). Aufgrund der Verdrehung ist die Ausbildung planarer Schichten nicht mehr möglich. Die 4,4',4'',4'''-Methantetrakisbenzaldehyd-Einheit dagegen erbringt den sterischen Anspruch schon durch den tetraedrischen Aufbau seiner Struktur. In Abbildung 5.1 ist das Reaktionsschema der synthetisierten porösen Iminnetzwerke (PIN) dargestellt.

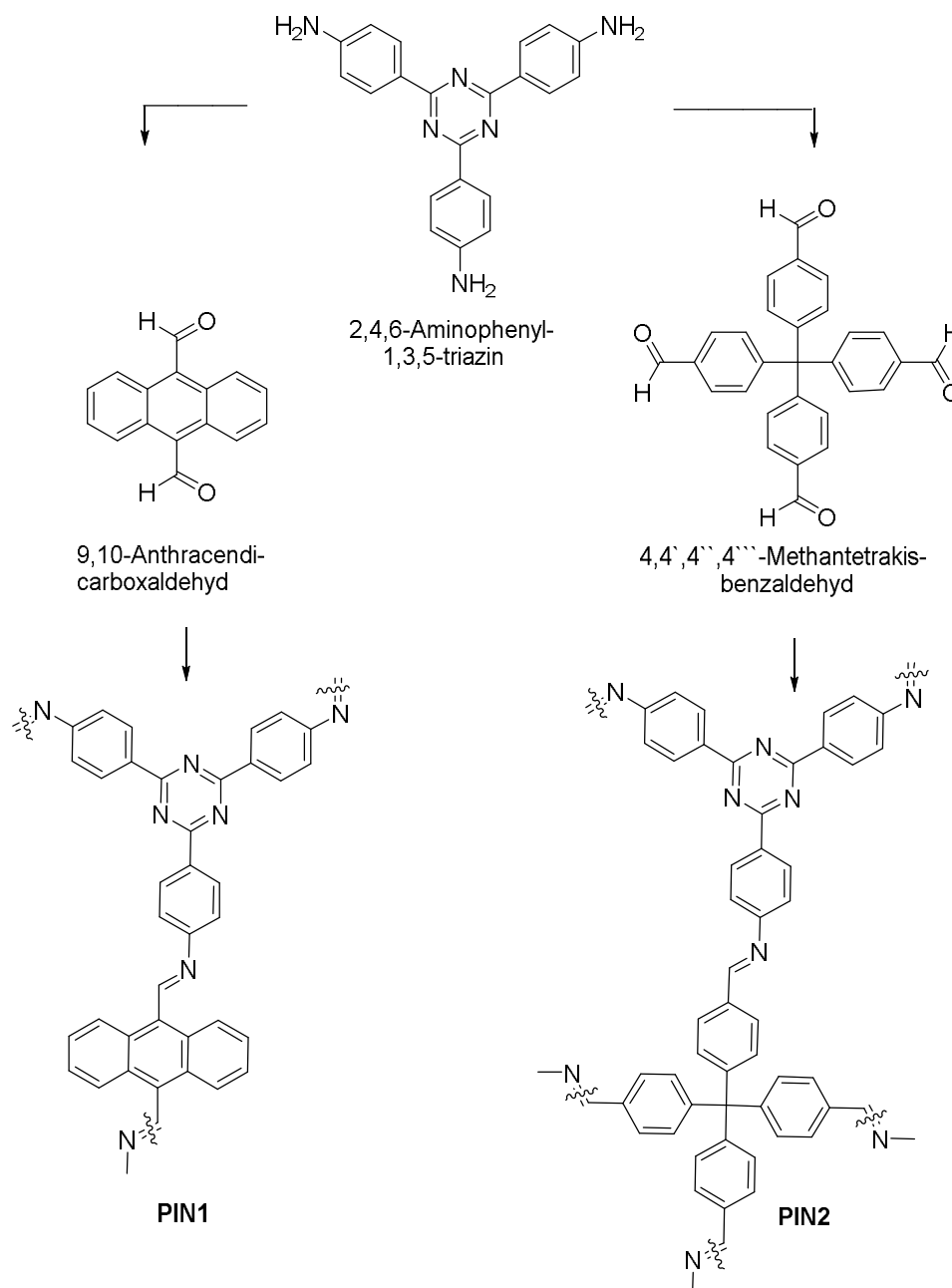


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Synthese der porösen iminbasierten Netzwerke (PIN).

Neben den eingesetzten Monomeren ist die Wahl und Einstellung der verwendeten Reaktionsbedingungen ein wichtiger Faktor bei der Generierung von porösen Strukturen. Dabei sind Parameter, wie Monomerkonzentration, Lösemittel, Reaktionsdauer und -verlauf, ausschlaggebend.

Bei der Synthese der Iminnetzwerke wurde eine Konzentration der Reaktionslösung von 1 Gew% (ausgehend vom Startmaterial) und ein molares Verhältnis der funktionellen Gruppen von 1:1 eingestellt. Eine zu hohe Konzentration der Lösung würde die Reaktionsgeschwindigkeit zu sehr erhöhen. Ein verfrühtes Ausfallen von Oligomeren

wäre die Folge. Damit wäre ein effizientes und komplettes Vernetzen des Polymers nicht möglich, da die Monomere nicht mehr oder nur unzureichend mit dem bereits gebildeten Feststoff reagieren können. Gleiches gilt für die Partikelreaktion untereinander. Dies hat eine Verringerung der Oberfläche zur Folge. Im Gegensatz dazu kann bei einer zu niedrigen Konzentration ebenfalls kein ausreichendes Vernetzen der Polymerpartikel stattfinden, dadurch kann kein Feststoff erhalten werden.

Als Lösemittel wurde bei der Polykondensation DMSO gewählt, da hier die höchste spezifische Oberfläche erzielt wurde. Andere Lösemittel, wie DMF, NMP oder Dioxan erzielten keine oder nur geringe Porositäten. Der Vorteil von DMSO liegt im hohen Siedepunkt und der hohen Polarität des Lösemittels. Im Gegensatz zu weniger polaren Lösemitteln ist es DMSO möglich, Oligomere länger in der Lösung zu stabilisieren und dadurch ein vorzeitiges Ausfallen zu verhindern.¹²⁴ Die hohe thermische Energie, bedingt durch die Möglichkeit hohe Temperaturen zu erreichen, erlaubt auch bei fortgeschrittener Reaktion ein effizientes Vernetzen der bereits gewachsenen Polymerpartikel.¹²⁴ Des Weiteren zeigt DMSO eine hohe Gleichgewichtskonstante K_{eq} von 247,9 für die Formation von Iminbindungen, womit die Reaktion zur Iminbindung stark begünstigt wird.¹⁶⁸ Allerdings liegt ein Nachteil von DMSO in der geringen Stabilität über einen langen Zeitraum des Heizens.^{169,170} Dies konnte direkt an der dunklen Verfärbung des Lösemittels im Verlauf der Kondensation beobachtet werden. Die dabei entstehenden Zersetzungsprodukte sind Formaldehyd, Dimethylsulfid, Bismethylthiomethan und Methyldisulfid. Des Weiteren konnte auch eine pH-Wert Erniedrigung durch das Entstehen von Säure beobachtet werden.^{169,171}

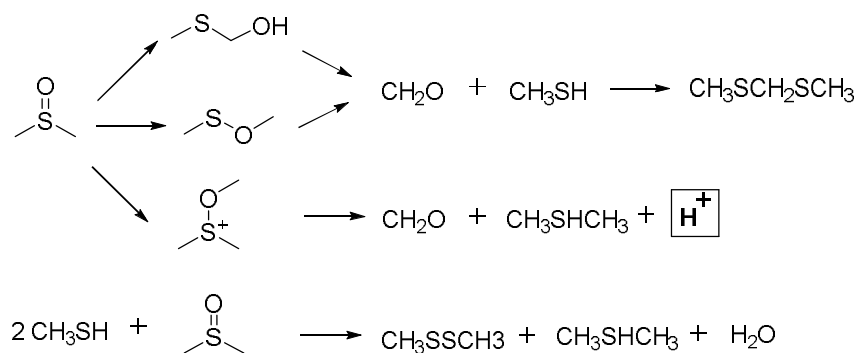


Abbildung 5.2: Zersetzungsprodukte von DMSO durch eine lange oder starke Hitzeeinwirkung.^{169,170,171}

Neben den bereits aufgeführten Parametern wurde zusätzlich ein langsamer Reaktionsverlauf durchgeführt. Realisiert wurde dies durch das langsame Erhöhen der Temperatur und das Zutropfen eines Reaktionspartners, wodurch es ermöglicht wurde, die Reaktion langsam zu starten.

Zur Untersuchung der Struktur wurden FT-IR- (Abbildung 5.3), ^{13}C -NMR- und ^{15}N -NMR- Spektren (Abbildung 5.4) erstellt.

Die Vollständigkeit der Reaktion wurde anhand nicht reagierter Endgruppen abgeschätzt. In den FT-IR Spektren ist der C=O Schwingung ein Signal bei 1680 cm^{-1} und der NH_2 ein Signal bei 3330 cm^{-1} zuzuordnen (Abbildung 5.3). Allerdings sind diese Signale nicht sonderlich ausgeprägt, was auf eine relativ geringe Präsenz der entsprechenden Gruppen hinweist. Bestätigt wurde die unvollständige Reaktion durch das NH_2 Signal im ^{15}N -NMR-Spektrum bei -310 ppm (Abbildung 5.4, rechts). Die Zuordnung dieser Gruppe im ^{13}C -NMR ist dagegen deutlich schwieriger, da die chemische Verschiebung des Kohlenstoffs neben der Iminbindung ähnlich zum Kohlenstoff benachbart zur NH_2 -Gruppe ist. Deutlicher dagegen ist die Carbonylgruppe (C=O) des verbleibenden Aldehyds bei 192 ppm zu erkennen (Abbildung 5.4, links). Allerdings ist diese, wie bereits im FT-IR-Spektrum, nur sehr schwach ausgeprägt. Eine grobe Abschätzung anhand der ^{13}C - und ^{15}N -NMR-Daten deutet auf einen Anteil unreaktierter funktioneller Gruppen von 20 % hin. Das Auftreten von nicht reagierten Endgruppen in porösen Iminpolymeren, resultierend aus einer unvollständigen Kondensation, war schon in früheren Arbeiten zu beobachten.^{128,105,124}

Die FT-IR-Spektren (Abbildung 5.3, rechts) von PIN1, PIN1_2 und PIN2 zeigen charakteristische Banden bei 1500 cm^{-1} (C-N Streckschwingung) und 1350 cm^{-1} (Deformationsschwingung), welche die erfolgreiche Einführung der Triazineinheit aus dem 2,4,6-Aminophenyl-1,3,5-triazin in die Polymere anzeigen.^{79,172,73,173,139} Dies kann durch das Auftreten intensiver Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 170 ppm und bei -132 ppm im ^{15}N -NMR-Spektrum bestätigt werden.

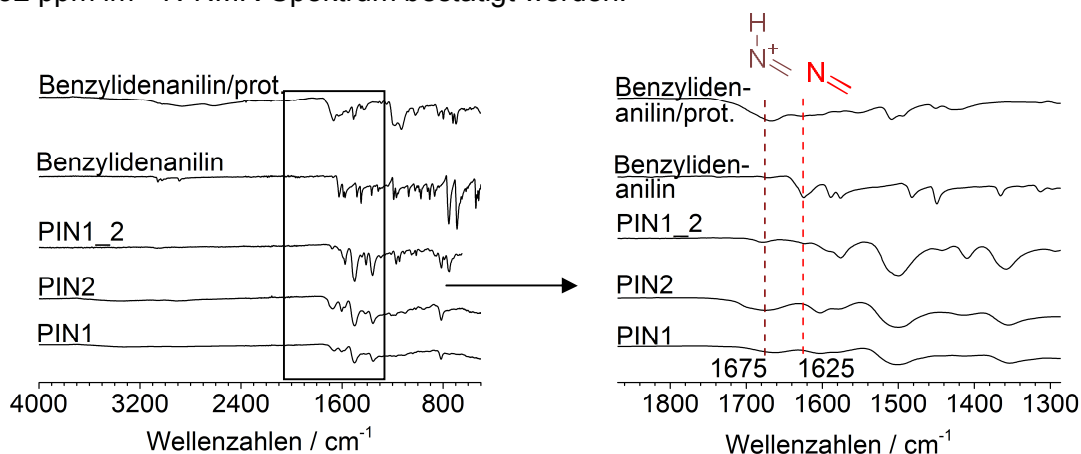


Abbildung 5.3: Links: FT-IR-Spektren von PIN1, PIN2, PIN1_2, Benzylidenanilin und Benzylidenanilin, protoniert; Rechts: Vergrößerung der Infrarotspektren im Bereich von 2000 cm^{-1} - 1300 cm^{-1} .

Die Bildung der Iminfunktion lässt sich im Falle von PIN1_2 im FT-IR an der typischen Streckschwingung bei 1625 cm^{-1} erkennen. Diese Zuordnung lässt sich anhand von Daten strukturverwandter Polymere in der Literatur bestätigen.^{124,130,63,125}

Unterstützt wird die Annahme der erfolgreichen Umsetzung in PIN1_2 im ^{13}C -NMR durch das Signal bei 160 ppm und im ^{15}N -NMR mit einem Signal bei -35 ppm.

Im Gegensatz zu den oben genannten FT-IR-Daten zeigen die Polymere PIN1 und PIN2, beide synthetisiert in DMSO, keine Signale bei der für Imine typischen Wellenzahl von ungefähr 1620 cm^{-1} . Dagegen tritt ein breites Signal bei 1670 cm^{-1} auf, welches eine Überlappung mit der C=O Schwingung aus dem unreaktierten Aldehyd bei 1700 cm^{-1} zeigt, wodurch eine Unterscheidung beider Signale nicht möglich ist. Ebenfalls kann in den ^{15}N -NMR-Spektren im Vergleich zu PIN1_2 kein Signal bei -35 ppm beobachtet werden. Dagegen treten neue Signale bei einer chemischen Verschiebung von -250 ppm und -336 ppm auf. Damit ist anzunehmen, dass eine Veränderung der Iminfunktion vorliegen muss, wobei die übrigen Bausteine, wie z. B. Triazin oder Aryleinheiten, unverändert bleiben.

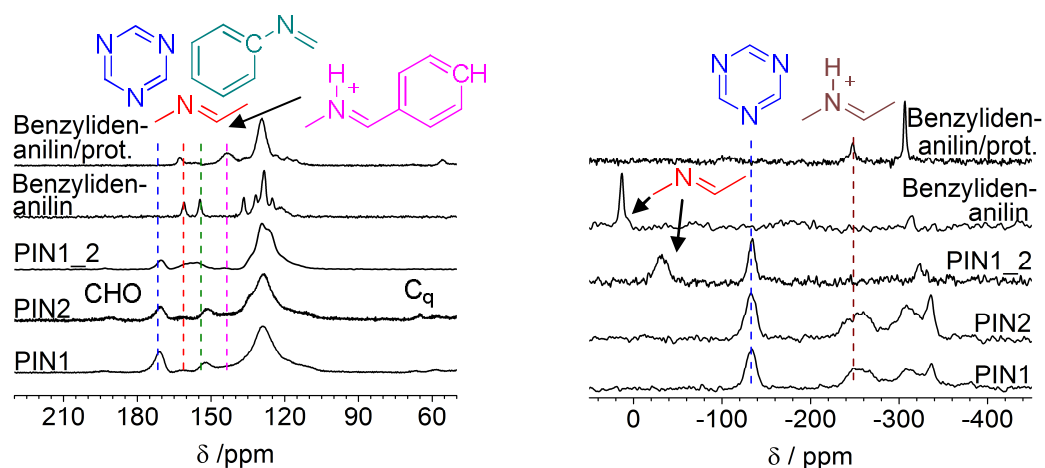


Abbildung 5.4: Links: ^{13}C -CP-NMR-Spektrum von PIN1, PIN2, PIN1_2, Benzylidenanilin und Benzylidenanilin, protoniert; Rechts: ^{15}N -CP-NMR-Spektrum von PIN1, PIN2, PIN1_2, Benzylidenanilin und Benzylidenanilin, protoniert.

Da die verwendeten Monomere der Polymere PIN1 und PIN1_2 sowie die Reaktionsparameter und der Verlauf identisch waren und nur das verwendete Lösemittel verändert wurde, muss auf einen Einfluss des Lösemittels auf die Struktur der Netzwerke geschlossen werden. Wie vorangegangen schon erwähnt, ist DMSO unter starker Hitzeeinwirkung über einen längeren Zeitraum nicht stabil und zerfällt. Durch die dabei entstehende Säure besteht die Möglichkeit einer Protonierung der Schiff Base Funktion, welches die veränderten Signalpositionen im FT-IR und ^{15}N -NMR erklären würden. Um diese Annahme weiter zu untersuchen, wurde eine einfache Modellsubstanz Benzylidenanilin aus Anilin und Benzaldehyd synthetisiert. Anschließend

wurde diese mit Trifluoressigsäure behandelt, um so eine Protonierung der Imineinheit zu erreichen (Abbildung 5.5).

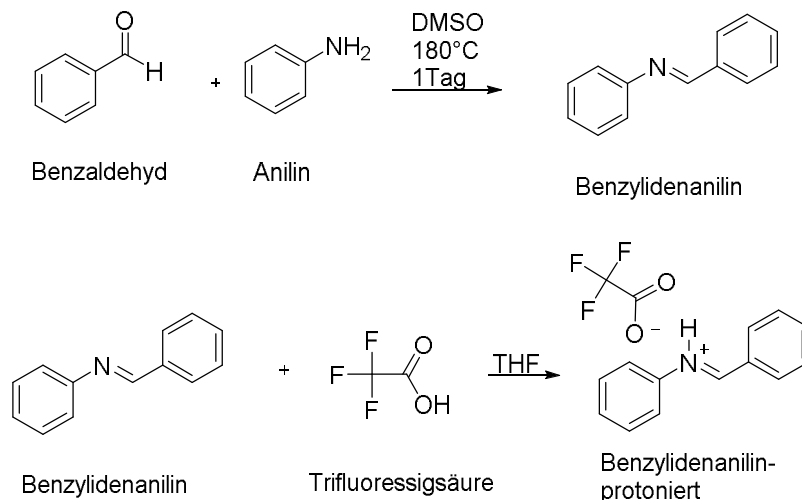


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung der Synthese und Protonierung von Benzylidenanilin.

Sowohl Benzylidenanilin, als auch die säurebehandelte Substanz wurden wiederum mit FT-IR, ¹³C-NMR und ¹⁵N-NMR untersucht. Im FT-IR von Benzylidenanilin ist, wie schon bei PIN1_2, die Bande bei 1625 cm⁻¹ der C=N Schwingung zuzuordnen (Abbildung 5.6, rechts). Nach der Zugabe von Säure ist eine deutliche Verringerung der Bande bei 1625 cm⁻¹ zu erkennen. Gleichzeitig tritt eine neue breite Bande bei 1675 cm⁻¹ auf (Abbildung 5.6, rechts). Im Vergleich (Abbildung 5.6, links) zum eingesetzten Anilin können im säurebehandelten Benzylidenanilin keine charakteristischen Banden der NH₂-Gruppen bei 3450 - 3030 cm⁻¹ beobachtet werden. Des Weiteren fehlt das typische und scharfe Signal der C=O Schwingung des Benzaldehyds bei 1696 cm⁻¹ oder es ist so gering ausgeprägt, dass dieses von der Bande der Iminschwingung deutlich überlagert wird. (Abbildung 5.6, rechts). Eine Zersetzung der Iminfunktion zu ihren Ausgangsprodukten, induziert durch die Säure, kann somit ausgeschlossen werden.

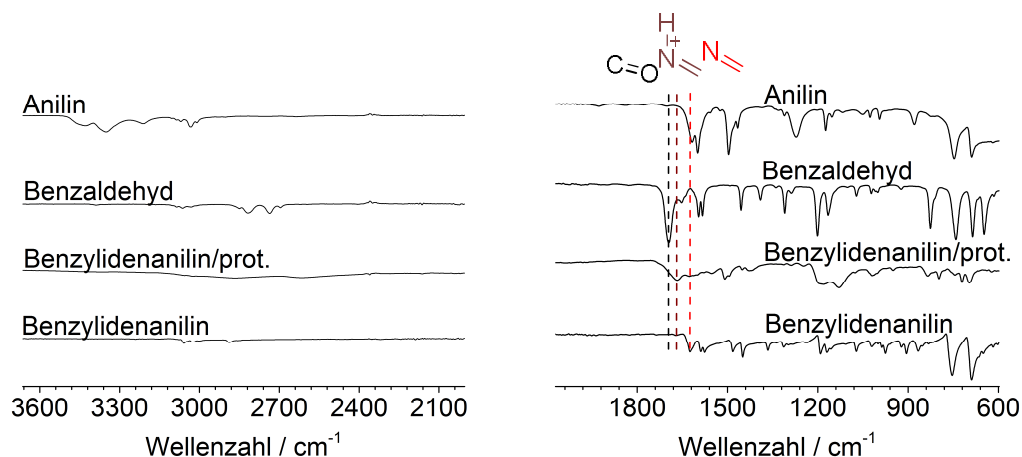


Abbildung 5.6: Ausschnitte der FT-IR Spektren der Edukte Anilin, Benzaldehyd, Benzylidenanilin und Benzylidenanilin-protoniert. Links: Wellenzahlenbereich von 3660 bis 2000 cm⁻¹, Rechts: Wellenzahlenbereich von 2072 bis 597 cm⁻¹

Eine besonders deutliche Veränderung vom Benzylidenanilin zum protonierten Benzylidenanilin ist im ¹⁵N-NMR zu erkennen (Abbildung 5.4, rechts). Das der Iminfunktion zugeordnete Signal bei 50 ppm ist vollständig verschwunden, während ein Signal bei -250 ppm zu erkennen ist. Dieses kann der protonierten Imineinheit zugeordnet werden. Somit kann eine Protonierung der Schiff Base in den Netzwerken PIN1 und PIN2, resultierend aus der Zersetzung von DMSO während der Polykondensation, bestätigt werden. Das Signal bei -336 ppm in beiden Polymeren könnte aus der weiterführenden Protonierung unreaktierter NH₂ Gruppen (NH₃⁺) stammen.¹⁷⁴

Im ¹⁹F-¹³C-CP-NMR (Abbildung 5.7) des trifluoressigsäure-behandelten Benzylidenanilin ist deutlich ein Signal bei 117 ppm, resultierend aus der Trifluormethyleinheit, und ein Signal bei 156 ppm, resultierend aus der Carbonylgruppe, zu erkennen. Weiterhin können auch Signale der Imingruppe (162 ppm) und der Aryleinheiten (129 ppm) beobachtet werden. Da diese funktionellen Einheiten kein Fluor beinhalten, aber dennoch im ¹⁹F-¹³C-CP-NMR Spektrum auftreten, muss eine starke räumliche Nähe zwischen der Benzylideneinheit und der Trifluoressigsäure vorliegen. Da eine protonierte Iminfunktion vorhanden ist, fungiert ein Trifluoressigsäureanion als Gegenion, um somit einen Ladungsausgleich zu erreichen.

Ausgehend von diesen Ergebnissen kann davon ausgegangen werden, dass die Polymere ebenfalls als Ionenpaar vorliegen. Aus den gemessenen spektroskopischen Daten ist es nicht möglich, eine Aussage über die Struktur des Gegenions zu machen. Um dennoch Informationen zum Gegenion der Polymere zu erlangen, wurden CHNS Elementaranalysen durchgeführt (Tabelle 3). Bei den in DMSO synthetisierten Netzwerken wurde ein Schwefelgehalt von 2,71 % (PIN1) und 2,94 % (PIN2) ermittelt, während bei PIN1_2 (synthetisiert in DMF) kein Schwefel detektierbar war. Der

Stickstoffgehalt beträgt in PIN1 und PIN2 ungefähr 14 %. Die Wiederholungseinheit aller Polymere beinhaltet drei Triazinstickstoffe und eine Imineinheit. Die NH_2 Gruppen sind aufgrund ihrer geringen Anzahl im Polymer für die Kalkulation nicht berücksichtigt worden. Daraus ergibt sich ein N/S Verhältnis von ungefähr 4,5/1, damit ist ein Schwefelatom aufzuteilen auf vier Stickstoffatome. Somit ist davon auszugehen, dass zum Ladungsausgleich des protonierten Imins eine anionische Schwefeleinheit fungieren muss. Diese Einheit stammt aus der Zersetzung des eingesetzten DMSOs. Genauere strukturelle Informationen über das Schwefelanion können leider aus den vorliegenden Daten nicht gezogen werden.

Tabelle 3: Elementaranalyse CHNS der Polymer PIN1, PIN2 und PIN1_2 in Gew. %.

Probe	C / % theo.	C / % gef.	H / % theo.	H / % gef.	N / % theo.	N / % gef.	S / % gef.
PIN1	83,12	61,50	3,95	4,12	12,92	13,77	2,71
PIN2	82,55	65,68	4,62	4,77	12,84	13,31	2,94
PIN1_2	83,12	76,81	3,95	4,50	12,92	12,86	-

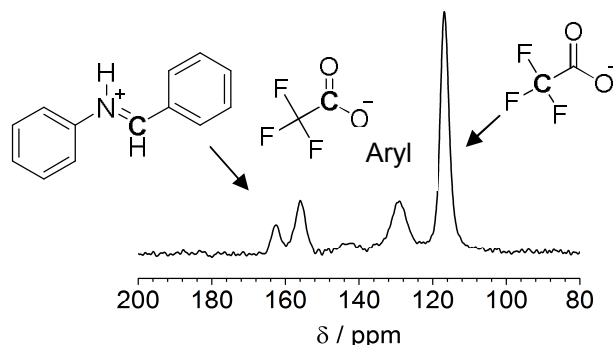


Abbildung 5.7: ^{19}F - ^{13}C -CP-NMR von dem mit Trifluoressigsäure behandeltem Benzylidenanilin.

Durch Untersuchungen mittels Röntgendiffraktion konnte eine amorphe Struktur der Netzwerke PIN1, PIN2 und PIN1_2 nachgewiesen werden (Abbildung 5.8, links).

Hinsichtlich des Verwendungszweckes der Polymere in der Gasspeicherung und -separation ist eine chemische und thermische Stabilität von Nöten. Die Netzwerke sind unlöslich und inert in allen gängigen Lösemitteln, wie Aceton, DMF, THF und Wasser. Die thermogravimetrische Analyse zeigt eine gute thermische Stabilität der Polymere (Abbildung 5.8, rechts). Ein Massenverlust aufgrund von Wasser ist bei allen Polymeren verschwindend gering und daher zu vernachlässigen. Bei allen Polymeren ist auffällig, dass kein definierter Zersetzungspunkt zu erkennen ist, wodurch die Bestimmung der Zersetzungstemperatur erschwert und ungenau wird. Der erste Massenverlust tritt bei ca. 240 °C (PIN2 / PIN1_2) und 280 °C (PIN1) auf, welcher sich kontinuierlich langsam weiterführt. Ein 10 %iger Gewichtsverlust ist bei Temperaturen

von 380 °C (PIN1), 368 °C (PIN2) und 410 °C (PIN1_2) zu verzeichnen. In der Regel weisen iminbasierte poröse Polymere vergleichbare Zersetzungstemperaturen auf.^{127,175,129,124}

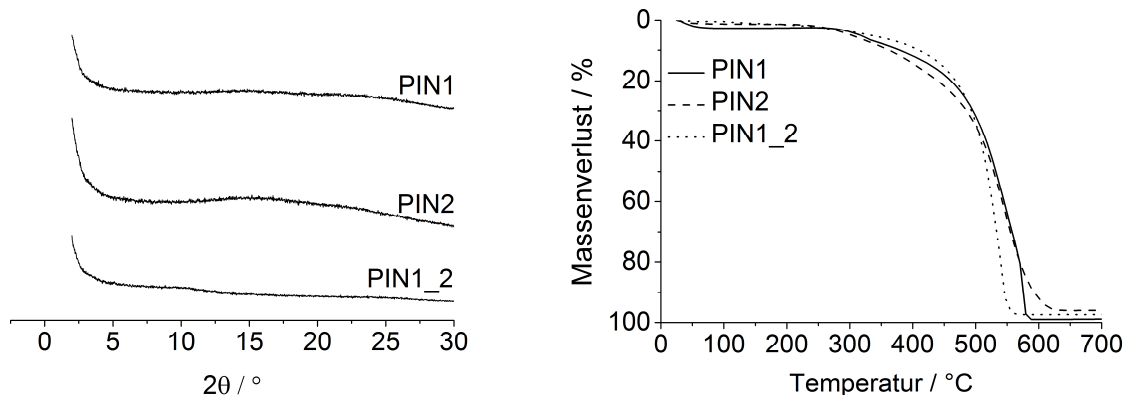


Abbildung 5.8: Links: Röntgendiffraktogramme von PIN1, PIN2 und PIN1_2; Rechts: Thermogravimetrische Analyse der PINs unter Luft mit einer Heizrate von 5 K/min.

Die Untersuchungen der Partikelmorphologie von PIN1, PIN2 und PIN1_2 mittels Rasterelektronenmikroskopie sind in Abbildung 5.9 und Abbildung 5.10 dargestellt. Die Aufnahmen der PIN1 und PIN2 zeigen eine Oberflächenstruktur, welche sich aus Agglomeraten kleiner sphärischer Partikel zusammensetzt. Besonders ausgeprägt kann dies bei PIN2 beobachtet werden. Im Falle von PIN1_2 ist eine deutlich glattere Partikeloberfläche mit leichten Unebenheiten zu verzeichnen.

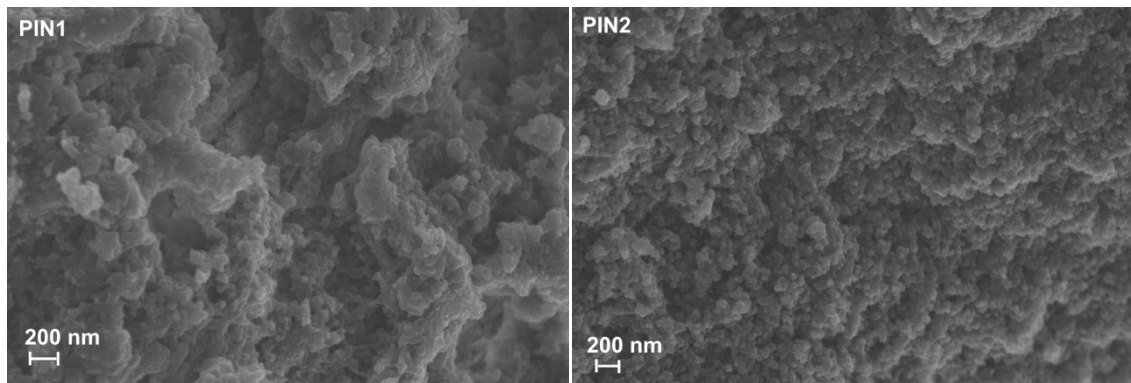


Abbildung 5.9: REM Aufnahmen der PIN1 (links) und PIN2 (rechts) Netzwerke.

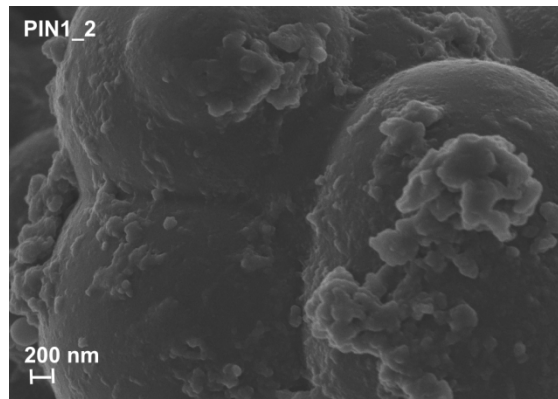


Abbildung 5.10. REM Aufnahmen des PIN1_2 Netzwerkes.

5.1.2. Gasadsorptionseigenschaften

Zur Bestimmung der Porosität wurden volumetrische Gasadsorptionsmessungen mit Argon bei $-185,85\text{ °C}$ (Abbildung 5.11) und Kohlenstoffdioxid bei 0 °C (Abbildung 5.12) durchgeführt. PIN1 und PIN2 zeigen Argonisothermen (nach IUPAC), die sowohl dem Typ I, als auch dem Typ IV zugeordnet werden können. Bei beiden Netzwerken ist eine hohe Gasaufnahme bei geringen relativen Drücken (p/p_0) beobachtbar. Dieses Phänomen weist auf die Existenz von Mikroporen hin. Bei relativen Drücken ($p/p_0 = 0,1 - 0,9$) oberhalb des sogenannten Mikroporenbereiches ist ein kontinuierlicher Anstieg der Isotherme zu verzeichnen. Dies und das Auftreten einer Hysterese deutet auf das Vorhandensein von Mesoporen hin. Der steile Anstieg bei $p/p_0 \sim 1$ resultiert aus der Adsorption in den Partikelzwischenräumen oder an den äußeren Partikeloberflächen. Dennoch ist auffällig, dass die Formen der Isothermen, insbesondere der Hysteresen von PIN1 und PIN2, deutliche Unterschiede zeigen. Im Falle von PIN1 ist eine Hysterese des Typs H2 zu verzeichnen, was auf eine Dominanz von Schlitzporen hinweist. Bei PIN2 tritt eine Hysterese des Typs H4 auf. Daraus lässt sich schließen, dass das Netzwerk sog. „Flaschenhals“-Poren besitzt. Des Weiteren ist bei PIN1 ein steiler Abfall der Hysterese bei einem relativen Druck $p/p_0 \sim 0,4$ zu erkennen. Die Lage dieses „Knies“ deutet auf eine Desorption nach dem Kavitationsmechanismus hin und somit ist von einer Porenöffnung kleiner als 5 - 6 nm auszugehen.¹⁷⁶

Der Unterschied in den Isothermen resultiert aus dem abweichenden strukturellen Aufbau der beiden Polymere und den damit einhergehenden unterschiedlichen Ansätzen zur Generierung von Hohlräumen. In beiden Polymeren besteht die Notwendigkeit eine planare Struktur des gesamten Netzwerkes zu vermeiden. In PIN1 wird die sterische Hinderung aufgrund der Verdrehung um 30° , die durch das eingesetzte

Monomer Anthracenaldehyd entsteht, herbeigeführt. Im Gegensatz dazu wird in PIN2 der räumliche Anspruch direkt aus dem tetraedrischen Aufbau des Methantetrakisbenzaldehyd gewonnen, der damit gleichzeitig eine höhere „Ordnung“ in das System einführt. Dies führt dazu, dass in PIN1 deutlich mehr undefinierte Porengrößen und -formen entstehen, während in PIN2 ein vergleichsweise definierteres System entsteht. Auffällig bei PIN1 und PIN2 ist die Hysterese auch im Niederdruckbereich. Dies deutet auf das Vorhandensein von schlecht zugänglichen Poren¹⁷⁷ oder auf ein Schwellen der Netzwerke während der Adsorption hin. Dieser Effekt des Schwellens lässt sich ebenfalls anhand der auftretenden geringeren Hysterese in allen CO₂ Isothermen bestätigen.^{178,179}

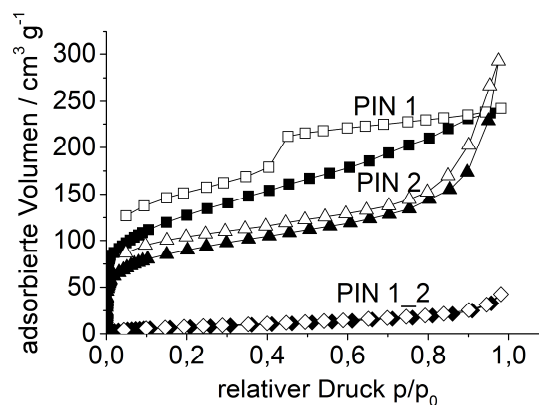


Abbildung 5.11: Adsorptions-(gefüllte Symbole) und Desorptions-(leere Symbole) Isothermen von Argon bei -185,85 °C.

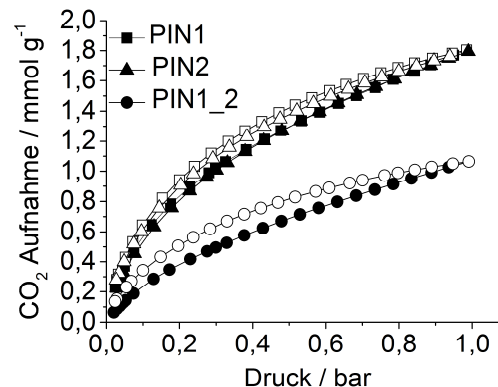


Abbildung 5.12: Adsorptions-(gefüllte Symbole) und Desorptions-(leere Symbole) Isothermen von CO₂ bei 0 °C von PIN1, PIN2 und PIN1₂.

Zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche (*specific surface area* SA) wird die Brunner-Emmett-Teller (BET) Methode angewandt. Die Verwendung von DMSO als Lösemittel in der Polymerisation führt zu Oberflächen von 440 m² g⁻¹ (PIN1) und 325 m² g⁻¹ (PIN2). Die Syntheseroute mit DMF (PIN1₂) führt zu einer geringen Oberfläche von 30 m² g⁻¹. Zusätzlich zu der BET-Methode wird die spezifische Oberfläche mittels DFT-Methoden

kalkuliert. Dabei ist zu erkennen, dass die Oberflächenwerte bei beiden Ermittlungsmethoden im Rahmen des Fehlers eine gute Übereinstimmung bei allen Polymeren zeigen (Tabelle 4).

Des Weiteren ist es möglich, die Oberfläche aus den CO₂ Isothermen bei 0 °C zu ermitteln (Tabelle 4). Dabei ist allerdings darauf zu achten, dass hierzu nur Poren kleiner 1 nm in die DFT-Berechnung mit einfließen. Um die Füllung größerer Poren beobachten zu können, müssten CO₂ Messungen bei höheren Drücken durchgeführt werden.

Der Vergleich der SA_{CO₂, DFT} mit SA_{Argon, DFT} bei PIN1_2 zeigt eine signifikant höhere Oberfläche von 245 m² g⁻¹. Ebenfalls ist bei PIN2 ein um 30 % höherer Wert der SA_{CO₂, DFT} als der SA_{Argon, DFT} zu erkennen. Nur im Falle von PIN1 sind die Oberflächen sowohl aus den CO₂ Isothermen, als auch aus den Argon Isothermen annähernd identisch. Die Abweichungen in den Oberflächen bei PIN2 und PIN1_2 sind ein Indiz auf die Existenz von Ultramikroporen. Diese sind für Argonmoleküle bei -185,85 °C nicht mehr passierbar, während die CO₂ Moleküle auch sehr kleine Poren erreichen können. Der Grund hierfür liegt in der höheren kinetischen Energie von CO₂ bei der angegebenen Messtemperatur und dessen kleinerem kinetischen Radius (siehe Kapitel 4.1.1).

Tabelle 4: Spezifische Oberflächen (SA) und Porenvolumina ermittelt aus den Argonisothermen bei -185,85 °C und CO₂ Isothermen bei 0 °C.

Probe	SA _{Ar, BET} / m ² g ⁻¹	SA _{Ar, DFT} ^a / m ² g ⁻¹	SA _{CO₂, DFT} ^b / m ² g ⁻¹	V _{Ar, total, DFT} / cm ³ g ⁻¹	V _{Ar, mic, DFT} ^c / V _{Ar, tot, DFT}	V _{CO₂, tot, DFT} ^d / cm ³ g ⁻¹
PIN1	458	409	411	0,30	0,50	0,12
PIN2	325	327	427	0,35	0,17	0,13
PIN1_2	28	23	245	0,05	-	0,08

^aArgon, QSDFT für kohlenstoffbasiertes Material mit zylindrischen Poren, Adsorptionsmodell (PIN1) oder schlitzartige Poren, Gleichgewichtsmodell (PIN2); ^bCO₂ Isotherme bei 0°C, NLDFT, kohlenstoffbasiertes Material, schlitzartige Poren; ^cPorenvolumen für Poren mit einem Durchmesser kleiner 2 nm, errechnet aus den Argonisothermen bei -185,85 °C mit dem QSDFT Modell; ^dTotales Porenvolumen für Poren kleiner 1 nm.

Ein Grund für das Auftreten moderater Oberflächen kann einer unzureichenden Vernetzung im Polymer zugeordnet werden. Dadurch hat sich ein nicht vollständiges Netzwerk ausgebildet, wodurch die Oberfläche verringert wird.

Ein weiterer Grund für die moderaten Oberflächen von PIN1 und PIN2 können in der Inkorporation des zum Ladungsausgleich benötigten Gegenions der protonierten Iminbindung liegen. Der dadurch bedingte höhere Platzbedarf führt zu einer Blockade in den Poren. Somit ist nicht nur die Diffusion der Argonmoleküle verringert, sondern es ist ihnen auch nicht mehr möglich, in die verkleinerten Poren einzudringen

Um eine genauere Aussage über die Porengrößen der Netzwerke zu erhalten, wurden sowohl aus den Argonisothermen (Abbildung 5.13 und Abbildung 5.14, links), als auch aus den CO₂ Isothermen (Abbildung 5.14, rechts) Porengrößenverteilungen (*pore size distribution* PSD) mit Hilfe der DFT Methode ermittelt

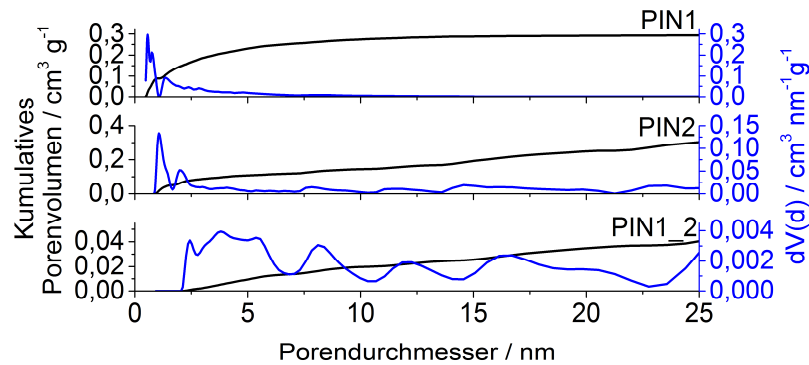


Abbildung 5.13: Porengrößenverteilung und kumulatives Porenvolumen aus den Argonisothermen bei -185,85 °C für PIN1, PIN2 und PIN1_2.

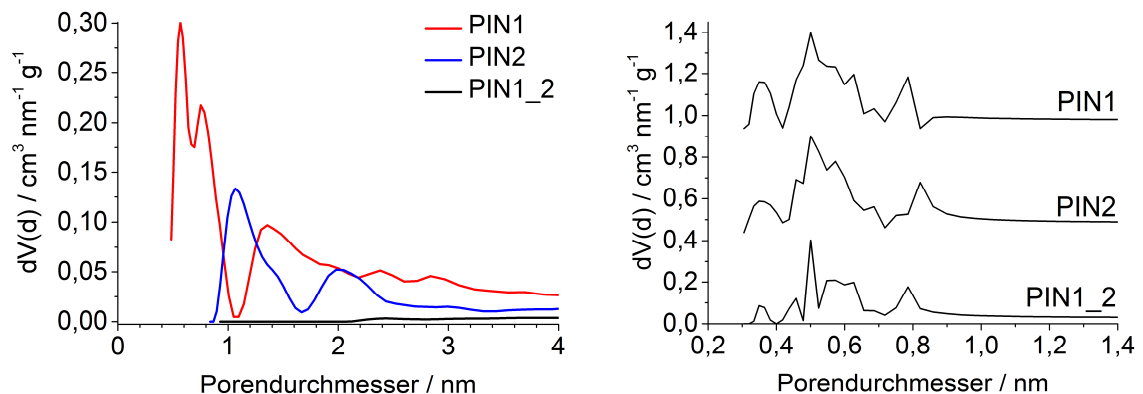


Abbildung 5.14: Links: Porengrößenverteilung aus den Argonisothermen im Bereich 0 – 4 nm bei -185,85 °C; Rechts: Porengrößenverteilung den CO₂ Isothermen bei 0 °C (rechts) für PIN1, PIN2 und PIN1_2.

Die Hauptfraktion der Porendurchmesser der PSD_{Argon} von PIN1 ist im Bereich von 0,6 nm zu finden, was sich mit der PSD_{CO2} deckt, da auch hier der Hauptteil an Poren zwischen 0,5 - 0,6 nm liegt. Das kumulative Porenvolumen von PIN1 zeigt einen Anstieg bis zu einem Porendurchmesser von ca. 8 nm, um anschließend in einen asymptotischen Verlauf überzugehen. Daher ist im Falle von PIN1 auf ein hauptsächlich mikroporöses Netzwerk zu schließen, welches einen geringen Anteil an kleinen Mesoporen (bis 8 nm) aufweist. Dagegen kann zwar auch bei PIN2 ein Anteil von Poren im mikroporösen Bereich um die 2 nm beobachtet werden, allerdings ist ein stetiger Anstieg des kumulativen Porenvolumens bis zu Porengrößen um die 25 nm zu

erkennen. Somit ist bei PIN2, im Gegensatz zu PIN1, auf eine breite Verteilung der Poren im gesamten Porenraum zu schließen. Aufgrund der Anwesenheit von größeren Mesoporen ist die verminderte spezifische Argonoberfläche von PIN2 zu beobachten.

Die PSD_{Argon} von PIN1_2 zeigt, wie auch bei PIN2, eine sehr breite Verteilung im gesamten Porenbereich. Allerdings liegt bei PIN1_2 die Zahl der vorhandenen Poren unabhängig von der Größe um einen Faktor 10 niedriger als bei PIN2. Dies erklärt auch die sehr geringe spezifische Argonoberfläche.

Sowohl bei PIN2, als auch bei PIN1_2 kann die PSD nur bis zu einem Porendurchmesser von 25 nm ermittelt werden. Dennoch ist aufgrund des Anstieges des kumulativen Porenvolumens davon auszugehen, dass Porengrößen von über 25 nm auftreten.

Trotz der sehr unterschiedlichen Porengrößenverteilungen aus den Argonisothermen der einzelnen Polymere kann bei PIN1, PIN2 und PIN1_2 eine vergleichbare Porengrößenverteilung aus den CO_2 Isothermen bei 0 °C ermittelt werden. Damit zeigen alle Netzwerke eine ähnliche Porosität im Ultramikroporenbereich. Dies steht in Übereinstimmung mit den bereits kalkulierten spezifischen Oberflächen aus den CO_2 Isothermen (Tabelle 4). Demnach ist der Zugang der relevanten Poren für CO_2 Moleküle vergleichbar. Der Unterschied der einzelnen Netzwerke hinsichtlich der Porengröße liegt also mehr im mikro- und mesoporösen Bereich.

Um im Falle von PIN1 und PIN2 eine genauere Aussage über den Mikroporenanteil über den gesamten Porenbereich treffen zu können, wird das Verhältnis von $V_{\text{Ar,mic,DFT}} / V_{\text{Ar,total,DFT}}$ bestimmt (Tabelle 4). Dabei kann für PIN1 ein Wert von 0,5 ermittelt werden und somit liegt mit 50 % eine Dominanz an Mikroporen im Netzwerk vor. In PIN2 ist, wie bereits diskutiert, zusätzlich ein Anteil an größeren Mesoporen zu erkennen (Abbildung 5.14), wodurch der kleinere mikroporöse Anteil von 17 % im Netzwerk erklärt werden kann. Bei PIN1_2 kann die Auswertung des Mikroporenanteils aufgrund der fehlenden Poren im Bereich unter 2 nm nicht durchgeführt werden.

5.1.3. Gasspeicherung und Selektivität

Hinsichtlich ihres Potentials zur Anwendung in der Gasspeicherung wurden CO_2 Isothermen bei 0 °C, 25 °C und 40 °C aufgenommen (Abbildung 5.15, Abbildung 5.16, Tabelle 13). Außerdem wurden Isothermen von N_2 bei 25 °C und CH_4 bei 0 °C und 25 °C gemessen (Abbildung 5.16, Tabelle 13).

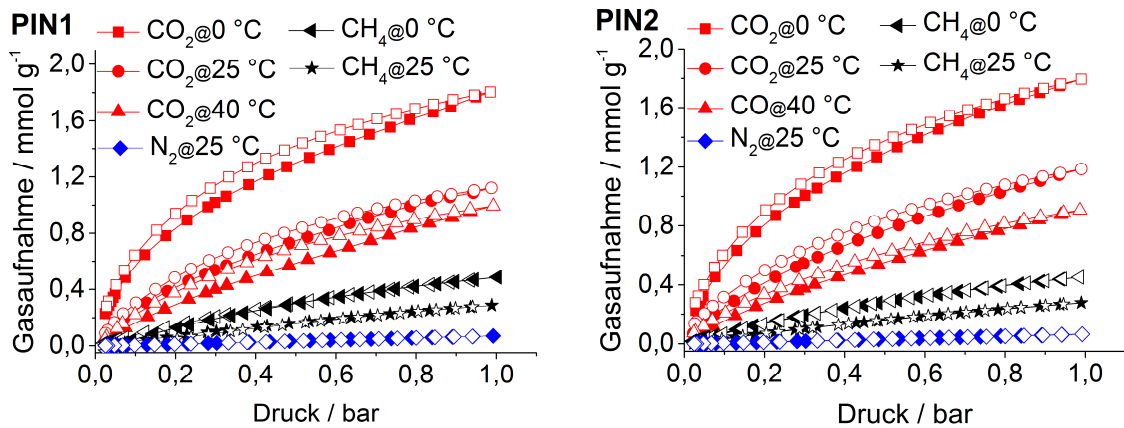


Abbildung 5.15: CO₂, CH₄ und N₂ Adsorptions- (gefüllte Symbole) und Desorptions- (leere Symbole) Isothermen bei verschiedenen Temperaturen von PIN1 (links) PIN2 (rechts).

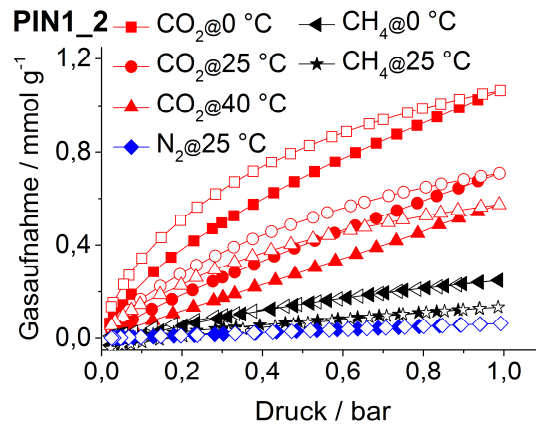


Abbildung 5.16: CO₂, CH₄ und N₂ Adsorptions- (gefüllte Symbole) und Desorptions- (leere Symbole) Isothermen bei verschiedenen Temperaturen von PIN1_2.

Der Gehalt an adsorbiertem CO₂ steigt kontinuierlich mit steigendem Druck, wobei kein Sättigungsbereich im gemessenen Druckbereich erreicht wird. Damit kann davon ausgegangen werden, dass mit höherem Druck eine deutlich größere Gasaufnahme erreicht werden kann.

Die Werte der CO₂ Aufnahmen bei PIN1 und PIN2 liegen in einem ähnlichen Bereich von 1,80 mmol g⁻¹ bei 1 bar (Tabelle 5). Aufgrund der geringen Oberfläche und der fehlenden Mikroporen ist die Aufnahmefähigkeit von PIN1_2 mit einem Wert von 1,06 mmol g⁻¹ um ungefähr 30 % geringer als bei den in DMSO synthetisierten Netzwerken. Bei allen drei Netzwerken sinkt die Aufnahmefähigkeit um ungefähr 20 - 35 % mit steigender Temperatur.

Die moderate Gasaufnahmekapazität der PINs könnte, analog zur Oberfläche, am eingegliederten Gegenion der protonierten Iminfunktion und damit an einer gehinderten Diffusion der Gasmoleküle liegen. Des Weiteren ist, wie bereits beschrieben, ein gewisser Anteil an Mesoporen in den Netzwerken vorhanden, welche bei der

gegebenen Temperatur von CO₂ erst bei höheren Drücken als den hier gemessenen gefüllt werden.⁶⁴

Tabelle 5: CO₂, N₂ und CH₄ Aufnahme von PIN1, PIN2 und PIN1_2 und deren Adsorptionswärme Q_{st} .

Probe	CO ₂ Aufnahme ^a / mmol g ⁻¹			Q_{st} ^b / kJ mol ⁻¹	N ₂ Aufnahme ^a / mmol g ⁻¹	CH ₄ Aufnahme ^a / mmol g ⁻¹	
	0 °C	25 °C	40 °C		25 °C	0 °C	25 °C
PIN1	1,80	1,22	0,99	31	0,07	0,46	0,29
PIN2	1,79	1,18	0,91	30	0,06	0,45	0,27
PIN1_2	1,06	0,70	0,57	30	-	0,25	0,13

^a bei 1 bar, ^b aus den CO₂ Isothermen bei 0 °C, 25 °C und 40 °C.

Um weitere Informationen über die Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat zu gewinnen, wurde aus den CO₂ Isothermen, gemessen bei verschiedenen Temperaturen, die isostere Adsorptionswärme Q_{st} bestimmt. Der kontinuierliche Abfall der Kurve mit steigender CO₂ Aufnahme lässt den Schluss auf eine anfängliche Besetzung bevorzugter Bindungsplätze zu (Abbildung 5.17). Die in Tabelle 5 aufgeführten Werte sind aus der geringstmöglich gemessenen Beladung mit CO₂ ermittelt worden. Es ergeben sich sowohl für PIN1 und PIN2, als auch für PIN1_2, Adsorptionswerte von 30 kJ mol⁻¹. Dabei ist auffällig, dass trotz unterschiedlicher chemischer Struktur und Porengeometrie von PIN1 und PIN2 keine Unterschiede in den Q_{st} Werten auftreten. Des Weiteren hat auch die ionische Natur der in DMSO synthetisierten Polymere keinen Einfluss auf die Adsorptionswärme. Somit ist davon auszugehen, dass die CO₂ Adsorption bevorzugt in den sehr kleinen Poren stattfindet und strukturelle Unterschiede, Porengeometrie und Oberflächen kaum Auswirkungen auf die Adsorptionskapazität von CO₂ besitzen. Diese Annahme wird durch die annähernd einheitliche Porengrößenverteilung aus der CO₂ Isotherme bei 0 °C noch unterstützt.

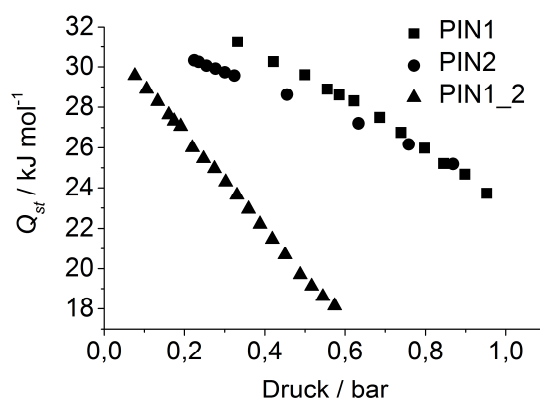


Abbildung 5.17: Isostere Adsorptionswärme für PIN1 (Quadrat), PIN2 (Kreis) und PIN1_2 (Dreieck).

Aufgrund der guten Aufnahmekapazitäten für CO_2 wurden die selektiven Separationseigenschaften der Polymere hinsichtlich der Anwendung zur Abgasreinigung und der Veredlung von Methan untersucht. Dazu wurden Einkomponenten-Gasadsorptions-Isothermen von CO_2 , N_2 und CH_4 aufgenommen (Abbildung 5.15 und Abbildung 5.16). Zur Abschätzung der CO_2/N_2 und CO_2/CH_4 Selektivitäten wurde die *ideal adsorbed solution theory* (IAST) angewandt. Dadurch war es möglich, aus den einzelnen gemessenen Isothermen das entsprechende Selektivitätsverhalten in realen Gasmischungen zu simulieren. Anlehnend an eine typische Zusammensetzung des Rauchgases eines fossil befeuerten Kraftwerkes im *Post-Combustion* Verfahren wurde zur Ermittlung des Selektivitätsfaktors von einer Mischung aus 85 % N_2 und 15 % CO_2 ausgegangen. Bei der Trennung von CO_2 und Methan können zwei Szenarien angewandt werden. Bei einer Aufreinigung von Erdgas ist von einer Zusammensetzung von 95 % CH_4 und 5 % CO_2 auszugehen. Des Weiteren ist besonders das „sweetening“ von Deponiegas (Biogas) interessant, welches einen Anteil von ca. 50 % CO_2 enthält. Unterstützend zur IAST Methode wurde der Selektivitätsfaktor aus dem Verhältnis der Steigung bezüglich des Henry Gesetzes ($> 0,1$ bar) bestimmt.

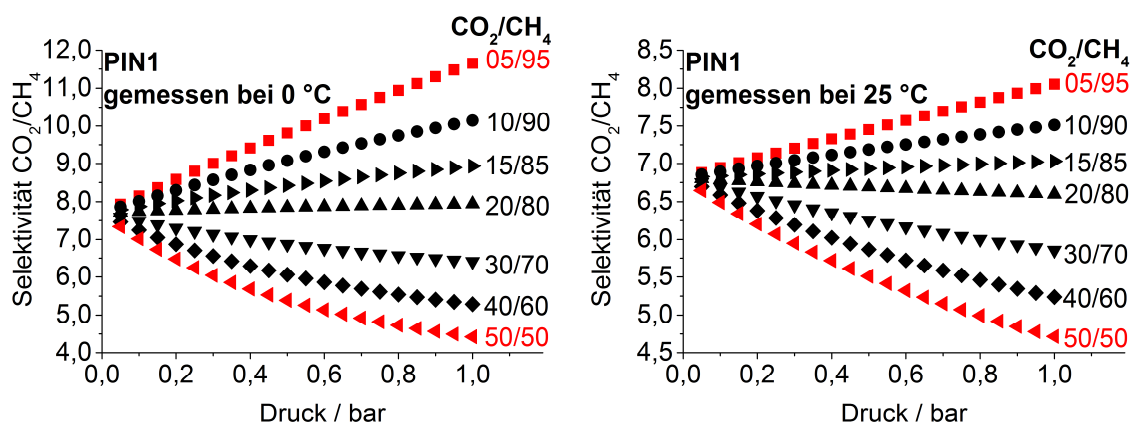
Die theoretischen Selektivitäten bei 1 bar von CO_2/N_2 und CO_2/CH_4 sind in Tabelle 6 aufgelistet. Ein CO_2/N_2 Selektivitätsfaktor für PIN1_2 konnte nicht bestimmt werden, da das Polymer eine zu geringe N_2 Aufnahmekapazität bei 25 °C aufweist und somit inakkurate Werte die Folge wären. Die IAST-Selektivitäten für PIN1 und PIN2 liegen in einer ähnlichen Größenordnung von 30. Die Faktoren, unter Verwendung der Verhältnisse der Henrykonstanten, betragen für PIN1 41 und für PIN2 40 und stehen somit im Rahmen des Fehlers in Übereinstimmung mit den IAST ermittelten Selektivitäten. Bei der Anwendung in der Aufreinigung von Erdgas, also bei einer angenommenen Mischung für CO_2/CH_4 von 05:95 können IAST-Selektivitäten bei 0 °C von 8 - 12 und bei 25 °C von 7 - 8 ermittelt werden (Tabelle 6). Damit kann eine Verringerung der Selektivität mit steigender Temperatur festgestellt werden. Schon bei Untersuchungen an Membransystemen konnte gezeigt werden, dass mit steigender Temperatur die Permeabilität, also somit die Diffusion von Methan stärker als die von CO_2 ansteigt, wodurch eine Verringerung der Selektivität die Folge ist.¹⁸⁰

Bei einer simulierten Mischung aus CO_2/CH_4 von 50:50, welche besondere Relevanz in der Biogasaufreinigung findet, sind deutlich verringerte Faktoren zu finden. So liegen die IAST-Selektivitäten in einem Bereich zwischen 4 und 6. Die Auswertungen der Henrykonstanten ergeben Selektivitäten bei PIN1 von 7, PIN2 von 6 und PIN1_2 von ebenfalls 7 (0 °C). Erstaunlicherweise werden bei 25 °C deutlich höhere oder äquivalente Faktoren erreicht (PIN1: 10; PIN2: 6, PIN1_2: 15).

Tabelle 6: IAST Selektivitäten von CO_2/N_2 und CO_2/CH_4 für PIN1, PIN2 und PIN1_2.

	Selektivität CO_2/N_2 bei 25 °C		Selektivität CO_2/CH_4 bei 0 °C				Selektivität CO_2/CH_4 bei 25 °C		
	IAST	Henry	IAST		Henry		IAST		Henry
Verhältnis	0,15/0,85		0,05/0,95	0,5/0,5			0,05/0,95	0,5/0,5	
PIN1	31	41	12	4	7		8	5	10
PIN2	30	40	11	4	6		8	5	6
PIN1_2	-	-	8	5	7		7	6	15

In Abbildung 5.18 - Abbildung 5.20 sind die CO_2/CH_4 Selektivitäten als die Funktion des Druckes aufgetragen. Dabei ist zu beobachten, dass das Selektivitätsverhalten mit steigendem Druck stark vom Zusammensetzungsverhältnis der Mischung abhängig ist. So ist mit einem molaren Verhältnis von 50:50 eine Verringerung der Selektivität mit steigendem Druck zu verzeichnen. Der Grund hierfür liegt in der spezifischen Adsorption von CO_2 bei geringeren Drücken in den Ultramikroporen, welche aufgrund des höheren kinetischen Radius nicht von CH_4 passierbar sind. Mit steigendem Druck werden die Poren kontinuierlich mit Gas, insbesondere mit CO_2 , befüllt. Bei höherem Druck beginnt auch die Adsorption in Poren größeren Durchmessers und damit auch das Eindringen von CH_4 in diese Poren. Die Folge ist eine Abnahme der Selektivität mit steigendem Druck. Bei einem molaren Verhältnis mit geringem CO_2 Anteil (z. B. CO_2/CH_4 von 05:95) ist es nicht möglich, die zur Verfügung stehenden Ultramikroporen über den gesamten gemessenen Druckbereich mit CO_2 zu sättigen. Daher stehen für Kohlenstoffdioxid auch bei höheren Drücken Adsorptionsplätze in dem für CH_4 nicht zugänglichen Porenbereich bereit. Damit entsteht keine direkte „Konkurrenz“ zwischen CO_2 und CH_4 , eine Steigung der Selektivität über den gesamten Druckbereich ist die Folge.

**Abbildung 5.18:** IAST Selektivitäten von CO_2/CH_4 von PIN1 bei 0 °C und 25 °C.

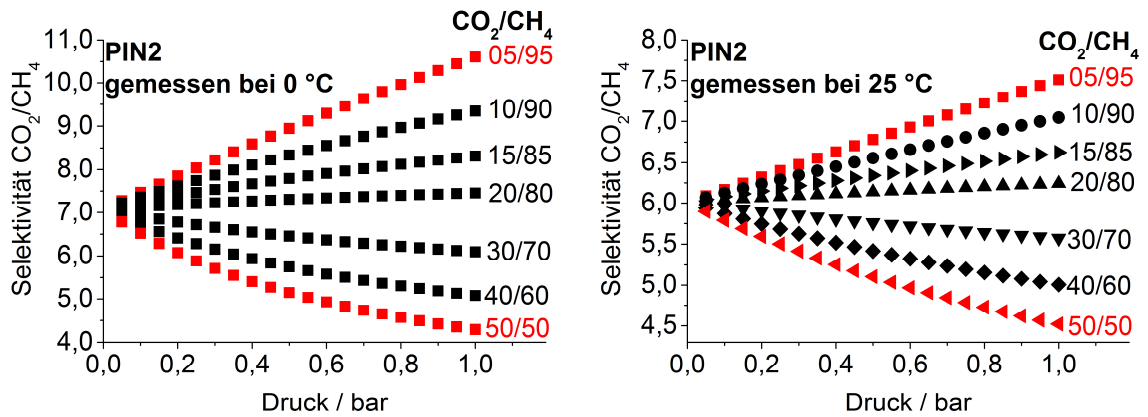


Abbildung 5.19: IAST Selektivitäten von CO_2/CH_4 von PIN2 bei 0 °C und 25 °C.

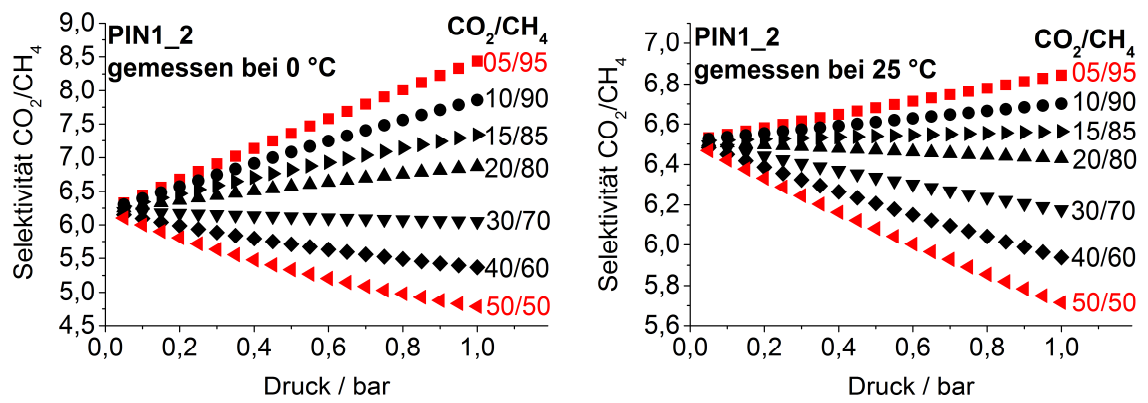


Abbildung 5.20: IAST Selektivitäten von CO_2/CH_4 von PIN1_2 bei 0 °C und 25 °C.

Dieser Effekt kann bei den Verläufen der CO_2/N_2 Selektivitäten nicht beobachtet werden (Abbildung 5.21). Aufgrund des kleineren Durchmessers des Stickstoffatoms (3,64 Å) gegenüber Methan (3,80 Å)¹² ist es N_2 möglich, auch in Poren zu gelangen, welche unzugänglich für CH_4 sind. Dadurch besteht auch in kleineren Poren, welche hauptsächlich bei kleinen Drücken gefüllt werden, eine Konkurrenz zwischen CO_2 und N_2 in Bezug auf die bestehenden Adsorptionsplätze. Die Selektivität sinkt daher unabhängig von der Zusammensetzung der simulierten Gasmischung mit steigendem Druck.

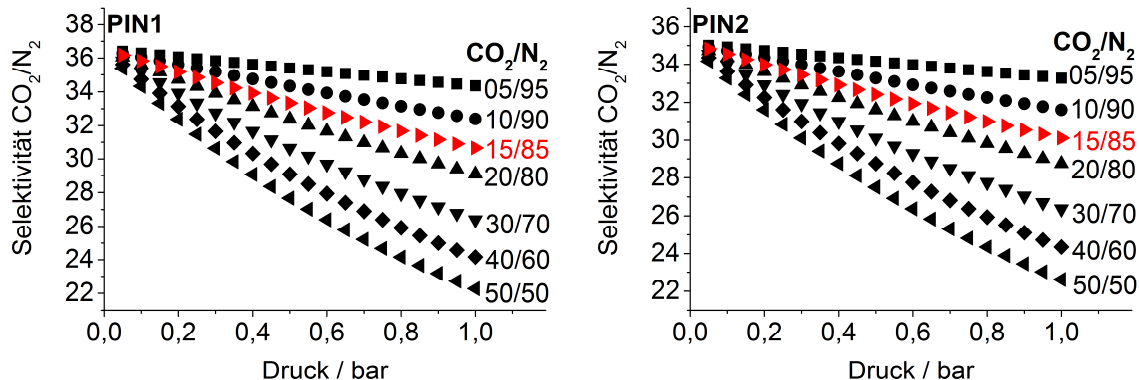


Abbildung 5.21: IAST Selektivitäten von CO_2/N_2 von PIN1 (links) und PIN2 (rechts) bei 25 °C.

Bei der Betrachtung der Selektivitätseigenschaften hinsichtlich einer Abgasreinigung (CO_2/N_2) muss beachtet werden, dass sich in einer realen Gasmischung u. a. Wasserdampf befindet. Dahingehend ist es von Nöten, die Aufnahmekapazitäten der Polymere hinsichtlich Wasserdampf zu untersuchen. Dabei wurden Adsorptions- und Desorptionsisothermen von PIN1, PIN2 und PIN1_2 bei 25 °C gemessen (Abbildung 5.22). Der Verlauf aller Isothermen ist dem Typ III (nach IUPAC) zuzuordnen. Es kann dadurch davon ausgegangen werden, dass es eine schwache Wechselwirkung zwischen dem Adsorbens und den Wassermolekülen herrscht.¹⁸¹ Der Anstieg der Adsorption mit höheren relativen Drücken ist mit der beginnenden Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen H_2O - H_2O und damit entstehenden Clustern zu erklären. Im Falle von PIN1 und PIN2 kann ein fast identischer Verlauf der Isothermen verzeichnet werden. Dagegen zeigt PIN1_2 einen deutlich flacheren Kurvenverlauf über den gesamten Druckbereich. Die Wasserdampfaufnahme bei einem relativen Druck von 0,9 kann bei PIN1 einen Wert von $8,5 \text{ mmol g}^{-1}$ und bei PIN2 einen Wert von $7,0 \text{ mmol g}^{-1}$ erreichen. Im Gegensatz hierzu zeigt sich bei PIN1_2 (DMF) eine mit $3,0 \text{ mmol g}^{-1}$ deutlich verringerte Aufnahmekapazität im Vergleich zu den in DMSO synthetisierten Netzwerken. Damit kann aufgrund der strukturellen Verwandtschaft im direkten Vergleich von PIN1 und PIN1_2 eine Verringerung der Wasserdampfaufnahme von 62 % verzeichnet werden. Der Grund für das abweichende Verhalten in der Adsorption von Wasserdampf liegt in der unterschiedlichen polaren Struktur innerhalb des Netzwerkes. Durch die Inkorporation eines Ionenpaares aus der Zersetzung von DMSO in PIN1 und PIN2 wurde eine zusätzliche ionische Gruppe in die Netzwerke eingebracht. Dadurch wird die Anzahl an funktionellen Einheiten, welche eine attraktive Wechselwirkung mit den polaren Wassermolekülen eingehen können, erhöht. Zusätzlich kann durch die Anwesenheit einer ionischen Verbindung die Solvation dieser erfolgen. Durch diesen Solvationsprozess ergibt sich eine hohe Wasser-

aufnahme im Netzwerk. Da PIN1_2 keine ionische Struktur aufweist, stehen weniger polare Einheiten für eine Adsorption zur Verfügung.

Der Vergleich der Wasserdampfaufnahmekapazitäten mit der CO₂ Aufnahme bei 1 bar zeigt, dass eine höhere Affinität besteht, Wasserdampf als Kohlenstoffdioxid zu adsorbieren. Damit wäre im Falle einer praktischen Anwendung im "*Postcombustion*"-Prozess eine vorausgehende Entwässerung der Gasmischung von Nöten, da sonst eine unzureichende CO₂ Adsorption stattfinden würde.

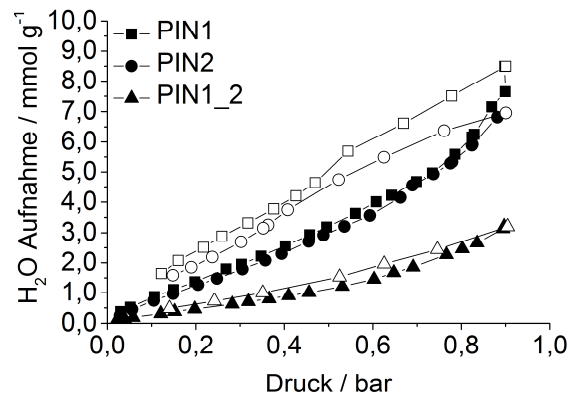


Abbildung 5.22. Wasserdampfadsorptions-(gefüllte Symbole) und Desorptions-(leere Symbole) Isothermen bei 25 °C von PIN1 (Quadrat), PIN2 (Kreis) und PIN1_2 (Dreieck).

5.2. Aminverbrückte heptazin- und triazinbasierte poröse Polymere

5.2.1. Synthese und Struktur

Die Synthese der aminverbrückten heptazinbasierten porösen Polymere (HPP) und triazinbasierten porösen Polymere (TPP) erfolgte durch die Kondensation von Cyamelurchlorid bzw. Cyanurchlorid mit verschiedenen Aryldiaminen (Abbildung 5.23). Der Vorteil der Reaktion liegt in den einfachen Reaktionsbedingungen. Als Grundbaustein wurde, aufgrund der hohen Stickstoffdichte, das heptazinhaltige Cyamelurchlorid gewählt. Zur Untersuchung von evtl. veränderten CO₂ Aufnahmekapazitäten wurde zusätzlich das strukturell ähnliche, aber im Vergleich zu Cyamelurchlorid stickstoffärmere Cyanurchlorid, zur Synthese der Netzwerke eingesetzt (Abbildung 5.23). Somit ist es möglich, den direkten Einfluss der Stickstoffdichte im Polymer auf die Adsorptionseigenschaften zu erörtern.

Die eingesetzten Aryldiamine lassen sich anhand ihres sterischen Anspruches wie folgt einteilen: Tris(4-aminophenyl)amin > 2,4,6-Tris(4-aminophenyl)triazin > *p*-Phenylendiamin. Durch die unterschiedlich ausgeprägte sterische Hinderung in den Edukten ist ein unterschiedliches Verhalten in der Ausbildung von Poren zu erwarten. Ein weiterer Unterschied in den resultierenden Polymeren ist im Stickstoffgehalt zu erkennen. Aufgrund des eingebauten Heptazins ist in HPP2 die höchste Stickstoffdichte zu verzeichnen, gefolgt von HPP1 mit der trigonalen Stickstoffeinheit. Das *p*-Phenylendiamin dagegen bringt keinen zusätzlichen Beitrag zur Erhöhung des Stickstoffgehaltes in HPP3. Die Netzwerke HPP3 und TPP3 dienen aufgrund ihrer geringen Stickstoffdichte und ihres geringen sterischen Anspruches nur als Vergleichspolymere. Sowohl HPP3¹⁶², als auch TPP3¹⁸² konnten bereits in vergleichbarer Form in der Literatur beschrieben werden. Im Folgenden wird allerdings auf diese Literaturnetzwerke nicht weiter eingegangen.

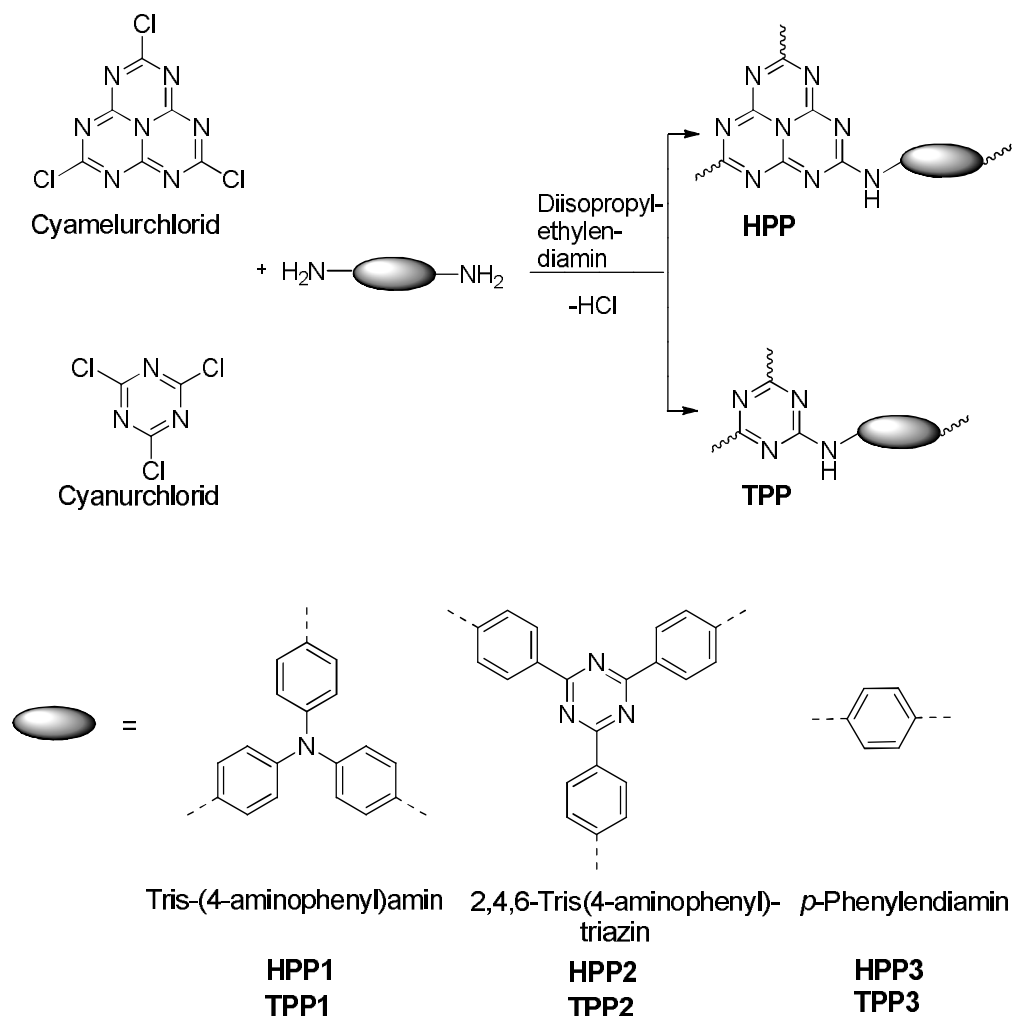


Abbildung 5.23: Schematische Darstellung der Synthese der aminverbrückten heptazin- und triazinbasierten porösen Polymere HPP und TPP.

Bei der Synthese beider Netzwerkgruppen wurde eine Konzentration von 1 Gew.% gewählt und eine molares Verhältnis der funktionellen Gruppen von 1:1. Die Notwendigkeit bei der Wahl der Reaktionsparameter wurde ausführlich in Kapitel 5.1 aufgeführt.

Die strukturelle Beschaffenheit der Polymere wurde mittels FT-IR (Abbildung 5.24) und Festkörper-NMR (Abbildung 5.25 und Abbildung 5.26) untersucht.

Die FT-IR Spektren der HPP Netzwerke zeigen Banden bei 1598 cm^{-1} , 1490 cm^{-1} und 1291 cm^{-1} , welche den asymmetrischen Valenzschwingungen der Heptazinringe zuzuordnen sind. Die charakteristische asymmetrische Deformationsschwingung der Heptazineinheiten aus der Ringebene (*out of plane*) ist bei 807 cm^{-1} zu beobachten. Im ^{13}C -NMR ist der Kohlenstoff im Heptazin direkt benachbart zur NH Gruppe am Signal bei 156 ppm zu erkennen (Abbildung 5.25, links). Der Kohlenstoff aus der CN_3 Gruppe

(Nr. 2 in Abbildung 5.25, links) in der Heptazineinheit zeigt eine chemische Verschiebung von 163 ppm.

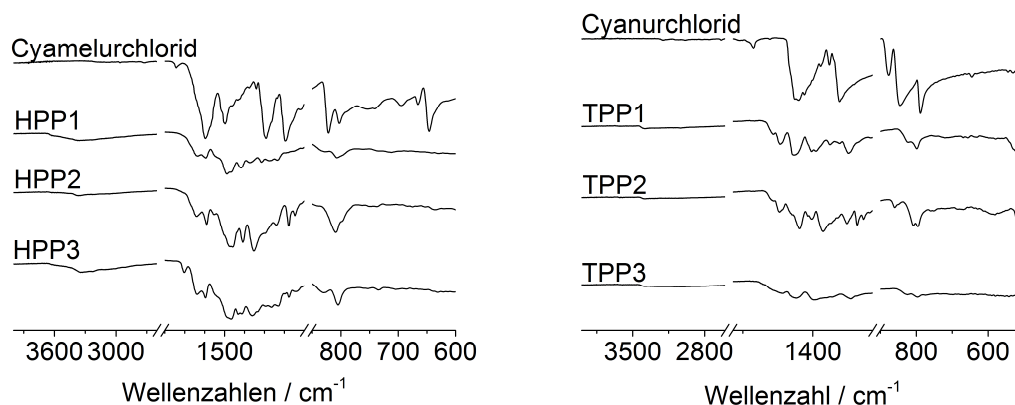


Abbildung 5.24: FT-IR-Spektren der HPP (links) und TPP Netzwerke (rechts) im Vergleich mit Cyamelurchlorid und Cyanurchlorid.

Des Weiteren kann im ¹⁵N-NMR das Signal bei -230 ppm dem zentralen Stickstoffatom und das Signal bei -195 ppm dem anderen Stickstoff im Heptazin zugeordnet werden (Abbildung 5.26, links). Die typischen C-N Streckschwingungen des Triazins aus dem Cyanurchlorid der TPP Netzwerke sind an den Banden bei 1470 cm⁻¹ und 1267 cm⁻¹ zu erkennen. Durch das Signal bei 165 ppm im ¹³C NMR Spektrum und das Signal bei -197 ppm im ¹⁵N-NMR wird das erfolgreiche Einführen der Triazineinheit aus dem Cyanurchlorid bestätigt.

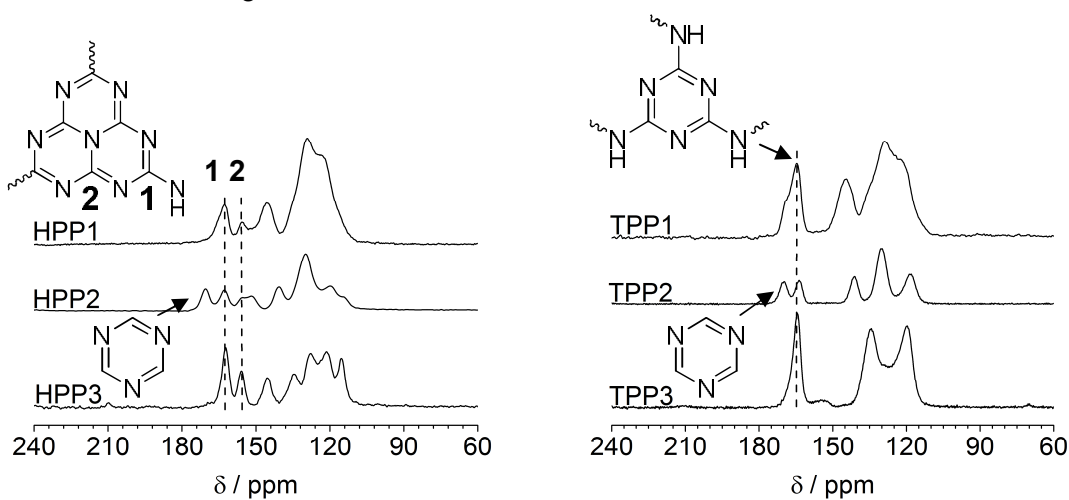


Abbildung 5.25: ¹³C-CP-NMR-Spektren der HPP (links) und TPP (links) Netzwerke.

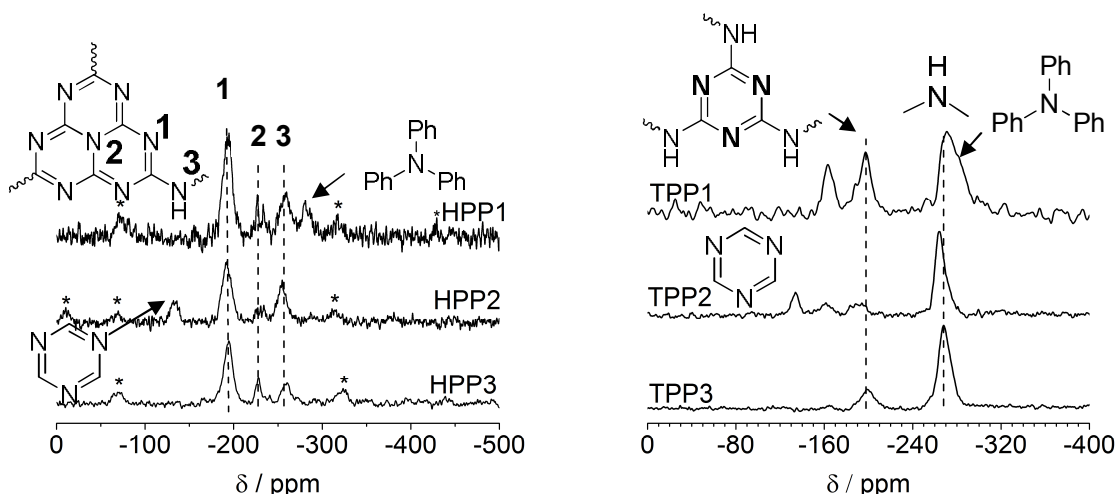


Abbildung 5.26: ^{15}N -CP-NMR-Spektren der HPP (ν_{rot} : 5 kHz) und TPP (ν_{rot} : 10 kHz) Netzwerke. Mit einem Stern versehene Signale kennzeichnen Rotationsseitenbanden.

Die erfolgreiche Einbindung des Aminobausteins 2,4,6-Tris(4-aminophenyl)triazin, sowohl in HPP2, als auch in TPP2, lässt sich an der typischen Banden bei 1500 cm^{-1} (CN-Streckschwingung) und 1350 cm^{-1} (Deformationsschwingung) der Triazingruppe ausmachen^{79,172,73,173,139}. Unterstützt wird diese Annahme durch die typischen Triazin-signale im ^{13}C -NMR (170 ppm) und ^{15}N -NMR (-132 ppm) (Abbildung 5.25 und Abbildung 5.26). Die Inkorporation der Trisaminophenylamingruppe in HPP1 lässt sich anhand des im ^{15}N -NMR auftretenden Signals bei -280 ppm beweisen. Im Falle von TPP1 ist die Zuordnung dieses Signals deutlich erschwert, da eine Überlappung mit dem Signal der NH-Gruppe erfolgt und das Signal der Amingruppe nur als Schulter zu erkennen ist (Abbildung 5.26).

Die Bildung der NH Verbrückung ist besonders deutlich im ^{15}N -NMR zu erkennen. Hierbei erzeugt diese Gruppe in den HPP und TPP Netzwerken ein deutliches Signal mit einer chemischen Verschiebung bei ca. -260 ppm. Im ^{13}C -NMR ist der Kohlenstoff der Phenylgruppe benachbart zur NH Funktion in HPP2 und HPP3 den Signalen bei 141 ppm (HPP2) und 135 ppm (HPP3) zuzuordnen. Bei HPP1 erfolgt eine Überlappung des NH Signals mit den Signalen der Phenylringe und ist somit nicht klar zu erkennen. Bei den TPP Netzwerken kann die NH Gruppe mittels ^{13}C -NMR nur bei TPP2 am Signal bei 140 ppm zugewiesen werden. Bei TPP1 und TPP3 befindet sich die NH Gruppe mit einer chemischen Verschiebung von ungefähr 133 ppm unter den Signalen der Phenylfunktionen.

Im FT-IR Spektrum ist für die NH Funktion eine Bande im Bereich von $3500 - 3200\text{ cm}^{-1}$ zu erwarten. In den gemessenen Spektren ist eine breite Bande bei 3200 cm^{-1} zu beobachten. Allerdings ist diese besonders bei den TPP Netzwerken schwach bis gar nicht ausgeprägt. Daher ist davon auszugehen, dass teilweise ein weiterer Angriff

des Cyanurchlorids an die NH Gruppe erfolgte und somit ein tertiärer Stickstoff gebildet wurde (Abbildung 5.27).

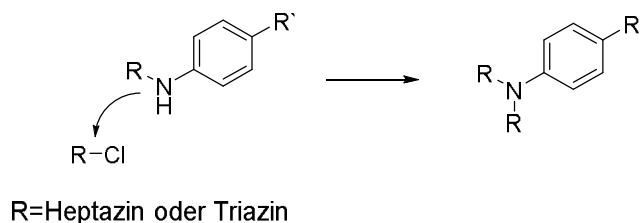


Abbildung 5.27: Hypothetischer Angriff an einer weiteren Chloridgruppe.

Die Annahme der Bildung eines tertiären Stickstoffes kann im Falle der TPP Polymere durch ^{15}N -NMR Messungen unterstützt werden. So ist das Auftreten eines Signals bei -162 ppm und eines schwachen Signals bei -188 ppm (als Schulter) zu beobachten. Eine genaue Zuordnung erfolgte durch Zuhilfenahme von DFT Simulationen, welche von Dominik Greim (Anorganische Chemie III) durchgeführt wurden. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in grafischer Form in Abbildung 5.28 gezeigt. Da es sich bei dem berechneten Molekül nur um Ausschnitte aus den realen Netzwerken handelt, können die Werte dabei nur als Richtwerte angenommen werden und sind nicht als Absolutwerte zu verstehen. Bei der Simulation wurde ein Netzwerk verwendet, welches nicht vollständig polymerisiert ist. Es sind nur zwei der funktionellen Gruppen eine Reaktion eingegangen. Dabei ist darauf zu achten, dass die nicht reagierten Chloridgruppen hydrolyseempfindlich sind. Daher werden bei der wässrigen Aufarbeitung die nicht reagierten Chloridgruppen zu OH Gruppen reagieren. Dabei ist allerdings anzumerken, dass, ähnlich zur reinen Cyanursäure und Cyamelursäure, eine tautomere Struktur mit einer $\text{O}=\text{C}-\text{NH}$ Einheit möglich ist.¹⁸³ Diese tautomere Form wurde auch bei den DFT Simulationen angewandt.

Das Signal bei -162 ppm könnte anlehnend an die DFT Simulationen dem Stickstoff, der einer nicht reagierten Gruppe und des gebildeten tertiären Stickstoffes benachbart ist, zugeordnet werden (in Abbildung 5.28 oben links, mit einem schwarze Kreis gekennzeichnet). Das Auftreten eines Schultersignales bei -188 ppm kann ebenfalls von einem Stickstoff im nicht vollständig reagierten Triazinring stammen (in Abbildung 5.28 oben links, mit einem grünen Kreis gekennzeichnet).

Die NH Gruppe im nicht vollständig reagierten Triazinring ist in der angenommenen Struktur (Abbildung 5.28 oben links) benachbart zum tertiären Stickstoff angeordnet. Dadurch ist es der NH Funktion möglich, eine Wasserstoffbrückenbindung zum benachbarten Stickstoff des Triazinringes einzugehen. Daraus resultiert die energetisch günstigste Struktur. Der geringe Unterschied in den experimentellen und berechneten

Verschiebungswerten liegt darin begründet, dass die Berechnungen nur mit einem starren Gerüst und festgelegten Winkeln möglich sind. Im realen Polymer hingegen ist eine gewisse Dynamik und Beweglichkeit in den Kettensegmenten möglich, woraus eine veränderbare chemische Umgebung resultiert.

Allerdings ist die dargestellte Erklärung für die Signale bei -160 ppm und -188 ppm nur bedingt anwendbar, da in den ^{15}N -NMR-Spektren (Abbildung 5.26) kein Signal für den tertiären Stickstoff bei ca. -240 ppm erkennbar ist. Mit den vorliegenden Ergebnissen und Erkenntnissen ist daher keine definierte Aussage über die genaue strukturelle Beschaffenheit der TPP Polymere möglich.

Eine Aussage über die Weiterreaktion der NH-Verlinkung ist im Falle der heptazin-basierten Polymere (HPP) nicht möglich. Hier sind keine spezifischen Signale im ^{13}C -NMR oder ^{15}N -NMR zu erkennen, bzw. zeigen diese ähnliche chemische Verschiebungen wie andere Einheiten im Polymer.

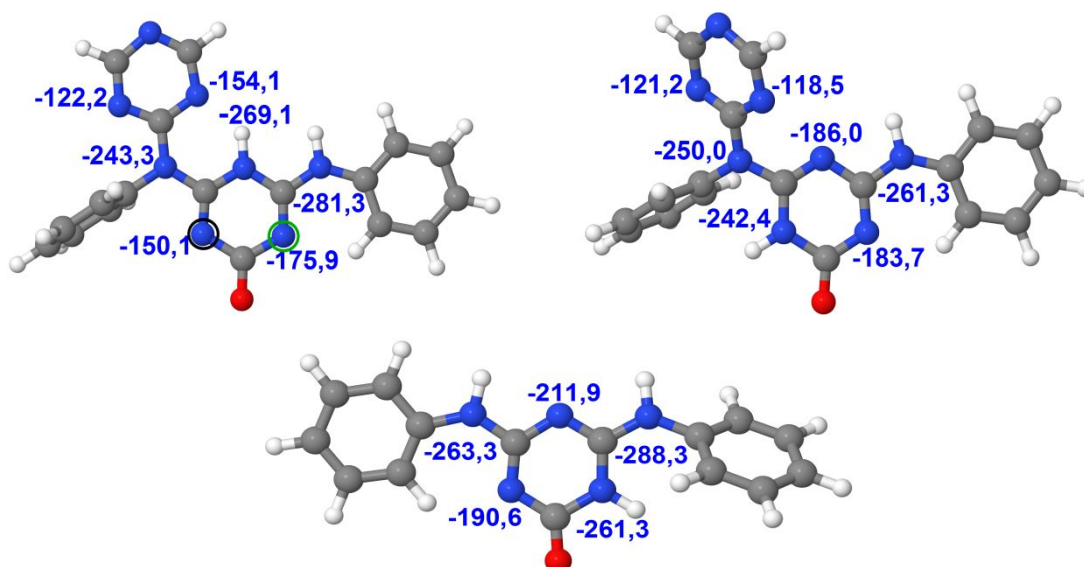


Abbildung 5.28: DFT-Simulationen der chemischen Verschiebungen der ^{15}N -NMR-Signale von Fragmenten der TPP Netzwerke mit unterschiedlichen Strukturen.

Eine Aussage über den Grad des Umsatzes der Polymere lässt sich anhand der Anteile an nicht reagierten Endgruppen treffen.

Die ν_{asym} (C-Cl) Valenzschwingung, die im Cyamelurchlorid bei 1200 cm^{-1} und beim Cyanurchlorid¹⁸⁴ bei 877 cm^{-1} , 848 cm^{-1} und 788 cm^{-1} erscheint, kann bei allen Netzwerken nicht detektiert werden. Der Grund hierfür liegt, wie bereits beschrieben, in der Hydrolyseempfindlichkeit der Chloridgruppen. Die breite Bande bei 3200 cm^{-1} in den HPP Netzwerken resultiert sowohl aus der gebildeten NH-, als auch aus der OH-Gruppe und der NH_2 -Gruppe und kann damit nicht unterschieden werden. In den TPP

Netzwerken ist diese Bande im Bereich von 3000 cm^{-1} allgemein nur mäßig ausgeprägt.

Aufgrund der Keto-Enol-Tautomerie besteht auch die Möglichkeit zur Umwandlung der OH-Gruppe in eine C=O Funktion. Ausgehend davon ist in den FT-IR-Spektren von HPP und TPP eine Bande für die C=O Streckschwingung bei ca. 1700 cm^{-1} zu erwarten. Allerdings ist diese spezifische Bande in den gemessenen FT-IR-Spektren der TPP und HPP Polymere nur bei HPP3 deutlich zu beobachten. Ein Grund hierfür könnte ein geringer Anteil der Ketogruppen in den anderen Polymeren sein und dieser könnte somit unterhalb der Nachweisgrenze der FT-IR-Spektroskopie liegen.

Des Weiteren ist auch keine Bestimmung der Anteile an Endgruppen aus dem ^{13}C -NMR möglich. Die chemischen Verschiebungen des Kohlenstoffs benachbart zu einer C-OH oder C=O Gruppe aus der Heptazin- bzw. Triazineinheit oder einer C-NH₂ Gruppe befinden sich in einem Bereich (150 - 160 ppm), der ähnlich zu anderen funktionellen Einheiten des Polymers ist. Damit tritt eine Überlagerung auf, wodurch keine genaue Zuordnung getroffen werden kann.

Im ^{15}N -NMR sind unabhängig vom strukturellen Bau der Polymere typische Signale der nicht reagierten NH₂ Funktionen bei ca. -320 ppm zu erwarten. Da bei den HPP Netzwerken in diesem Bereich eine Seitenbande auftritt, wurden die ^{15}N -NMR-Messungen mit einer höheren Rotationsgeschwindigkeit von 10 kHz durchgeführt. Dadurch wird die Intensität des tertiären Heptazinstickstoffes zwar geringer und ist kaum noch zu erkennen, aber die Aminfunktionen sind durch die Verschiebung der Seitenbanden besser zuzuordnen (Abbildung 5.29). Bei HPP1 und HPP2 kann aufgrund der geringen Intensität des NH₂ Signals auf einen kleinen Anteil unreaktierter Endgruppen in den Polymeren geschlossen werden. Das Netzwerk HPP3 zeigt einen deutlich höheren Gehalt an Aminfunktionen. Unter Berücksichtigung der bereits diskutierten Ergebnisse der FT-IR-Messungen liegen bei HPP1 und HPP2 deutlich weniger Endgruppen als bei HPP3 vor, was auf einen höheren Polymerisationsgrad der erstgenannten Netzwerke schließen lässt. Eine genaue Quantifizierung der verbleibenden Endgruppen kann aufgrund der angewandten Kreuzpolarisations-Methode (CP) nicht erfolgen. ^{15}N -Messungen mit direkter Anregung waren aufgrund der sehr langen Messzeiten nicht realisierbar. Allerdings ergibt eine grobe Abschätzung aus den ^{15}N -NMR-Spektren einen Gehalt an nicht reagierten funktionellen Gruppen bei HPP1 von ca. 1 %, bei HPP2 von ca. 10 % und bei HPP3 von ca. 30 %.

Im Falle der TPP Polymere können keine Signale, welche den Amingruppen zuzuordnen wären, beobachtet werden. Wie bei der Diskussion der FT-IR-Spektren bereits angemerkt, kann der Grund darin bestehen, dass zu wenig Endgruppen

vorhanden sind um diese zu detektieren. Somit ist davon auszugehen, dass eine annähernd vollständige Reaktion zu den TPP Netzwerken stattgefunden hat.

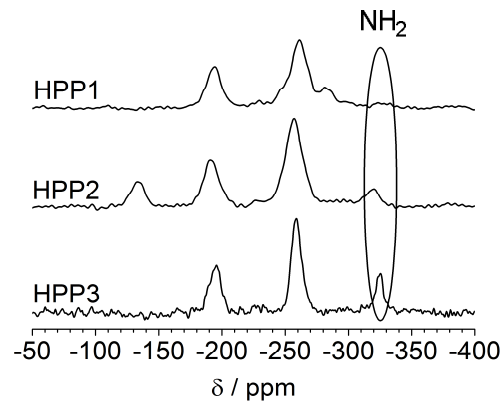


Abbildung 5.29: ^{15}N -CP-NMR-Spektren der HPP Netzwerke bei ν_{rot} von 10 kHz.

Untersuchungen der Partikelmorphologie wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) an den HPP und TPP Netzwerken durchgeführt (Abbildung 5.30 und Abbildung 5.31). Die Aufnahmen von HPP2 und HPP3 zeigen, dass größere Partikel aus Aggregaten von gleichförmigen Nanopartikeln mit einem Durchmesser von ungefähr 200 nm bestehen. Bei beiden Polymeren ist eine einheitliche Partikelform zu erkennen. Dagegen entsteht bei HPP1 eine Mischform aus sphärischen Partikeln, welche sich ebenfalls zu größeren Agglomeraten zusammenlagern. Außerdem sind wurmartige Stränge zu erkennen.

Im Falle der TPP Netzwerke kann die Partikelform nicht eindeutig identifiziert werden. Es liegen hierbei Aggregate aus vielen unterschiedlichen Partikeln vor.

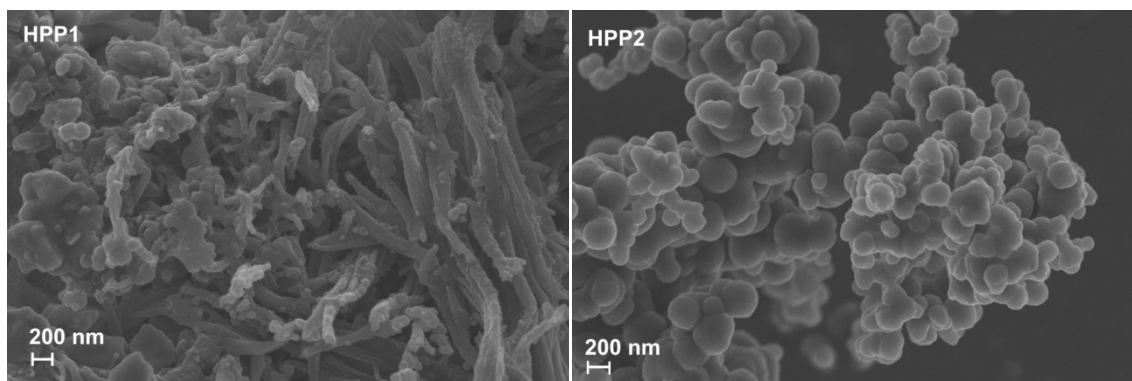


Abbildung 5.30: REM Aufnahmen des HPP1 und HPP2 Netzwerkes.

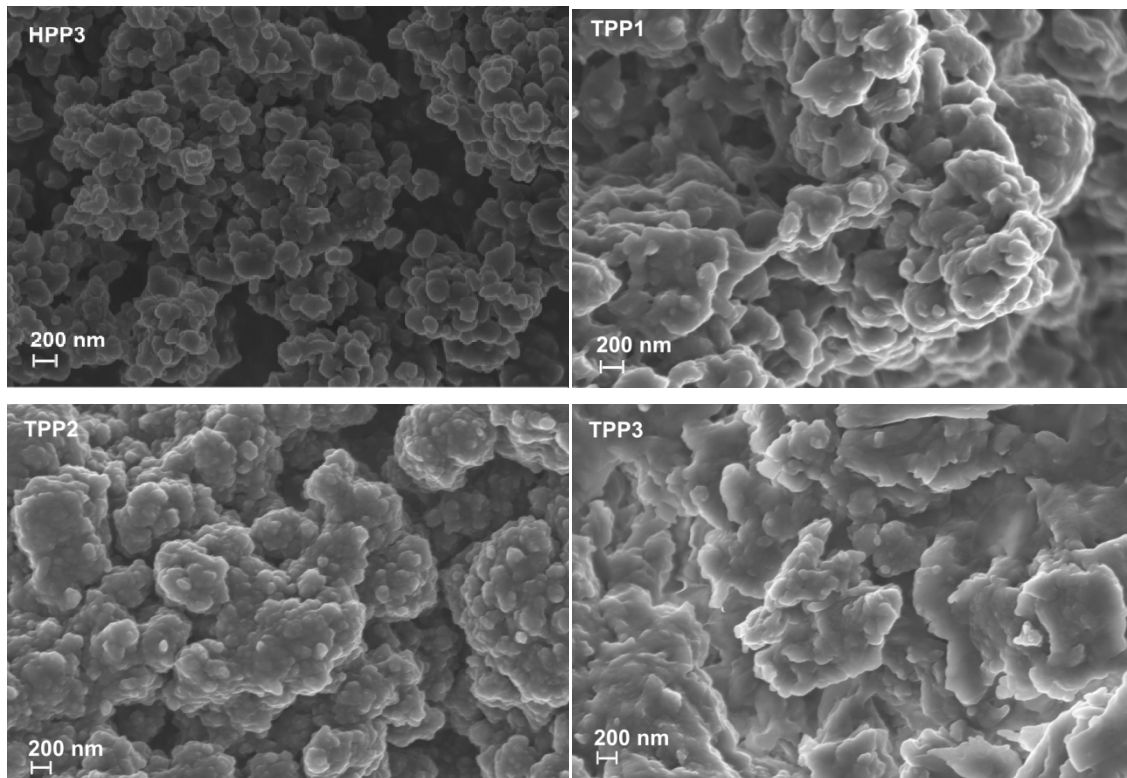


Abbildung 5.31: REM Aufnahmen des HPP3 Netzwerkes und der TPP1, TPP2 und TPP3 Netzwerke.

Röntgenographischen Untersuchungen zeigen, dass die HPP und die TPP Polymere amorphe Strukturen aufweisen (Abbildung 5.32). Aufgrund der Verdrehungen, resultierend aus der NH-Verknüpfung, kann keine planare Struktur aufgebaut werden. Damit ist die Ausbildung eines geordneten Netzwerkes nicht möglich und eine Kristallinität kann nicht erreicht werden.

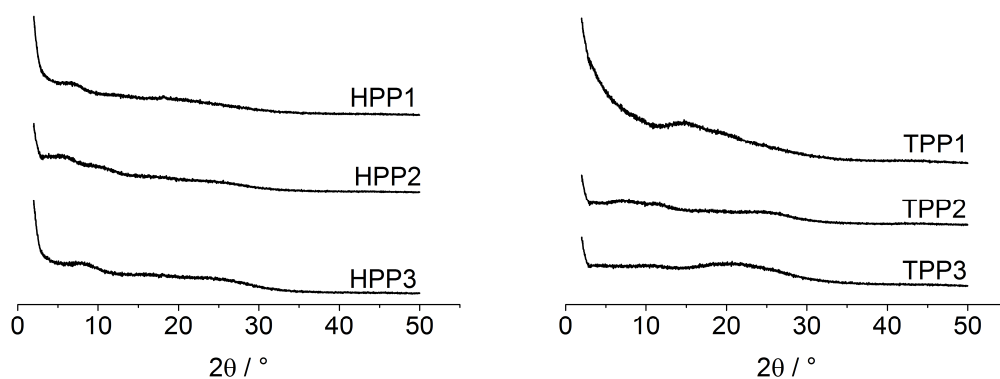


Abbildung 5.32: Röntgendiffraktogramme von HPP (links) und TPP (rechts).

Die thermogravimetrische Analyse der HPP und der TPP Polymere ist in Abbildung 5.33 dargestellt. Bei HPP1, HPP3 und TPP3 ist ein Massenverlust bei 100 °C von ca. 4 - 6 % zu verzeichnen, was auf eingelagertes Wasser zurückzuführen ist. HPP2,

TPP1 und TPP2 zeigen dagegen keine Abnahme der Masse aufgrund der Verdampfung von Wasser. Eine Zersetzung des Netzwerkes im Falle von HPP1 tritt bei ca. 400 °C auf und bei HPP3 bei ca. 410 °C. Damit zeigen die beiden Polymere ähnliche Zersetzungstemperaturen. Bei HPP2 ist eine höhere Zersetzungstemperatur bei ca. 490 °C zu beobachten. Allerdings ist bei diesem Netzwerk ein kontinuierlicher Massenverlust schon ab 320 °C zu verzeichnen, welcher allerdings nur sehr schwach ausgeprägt ist. Dieses Phänomen lässt sich auch bei allen TPP Netzwerken erkennen. Besonders ausgeprägt tritt die frühe Zersetzungsphase bei TPP3 auf. Eine Abschätzung der Zersetzungstemperaturen ergibt für TPP1 415 °C, TPP2 490 °C und TPP3 430 °C.

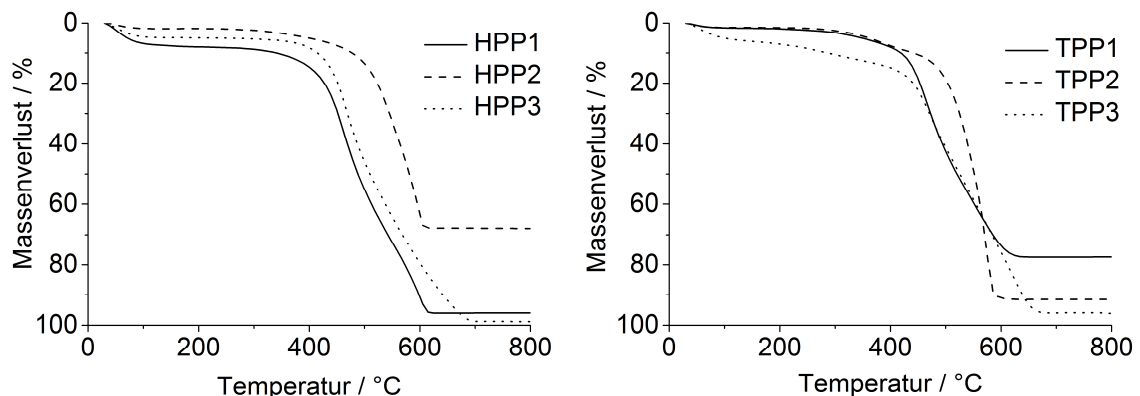


Abbildung 5.33: Thermogravimetrische Analyse von HPP (links) und TPP (rechts) an Luft bei einer Heizrate von 5 K/min.

5.2.2. Gasadsorptionseigenschaften

Die Bestimmung der Porosität erfolgte mittels Gasadsorptionsmessungen mit Argon bei -185,85 °C und CO₂ bei 0 °C. Die Argonisothermen bei HPP1 und HPP2 können dem Typ I (IUPAC) zugeordnet werden (Abbildung 5.34). Beide Netzwerke zeigen hohe Gasaufnahmen bei geringen relativen Drücken. Außerhalb des Mikroporenbereichs ist nur ein leichter Anstieg der Isothermen zu verzeichnen. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei HPP1 und HPP2 hauptsächlich um mikroporöse Materialien handeln muss und nur ein sehr geringer Anteil an kleinen Mesoporen vorhanden ist. Die Hysterese im Niederdruckbereich ist typisch für Poren in einer Größenordnung, welche nur schlecht für das entsprechende Gas zugänglich sind.¹⁷⁷ Des Weiteren kann auch ein Schwellen des flexiblen Netzwerkes ein Grund für das Auftreten der Hysterese sein. Bestätigt wird diese Annahme durch das Beobachten von Hysteresen

in allen CO₂ Isothermen (Abbildung 5.35).^{178,179} Der leichte Anstieg der Argonisotherme bei einem relativen Druck p/p_0 von ~ 1 im Falle von HPP2 ist auf eine Gasadsorption in den Partikelzwischenräumen zurückzuführen. Dies deckt sich mit den Beobachtungen aus den REM Aufnahmen. Hier kommt es aufgrund der sphärischen Partikelform zur Bildung von Hohlräumen, welche in einem Größenbereich liegen, der mittels Gasadsorption mit Argon detektiert werden kann.

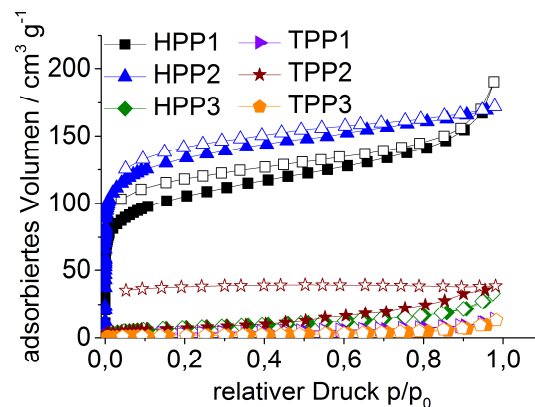


Abbildung 5.34: Adsorptions- (gefüllt) und Desorptions- (leer) Isothermen von Argon bei -185,85 °C der HPP und TPP Netzwerke. Die TPP1 und TPP3 Isothermen sind nahezu identisch, weshalb die TPP1 Isotherme schlecht erkennbar ist.

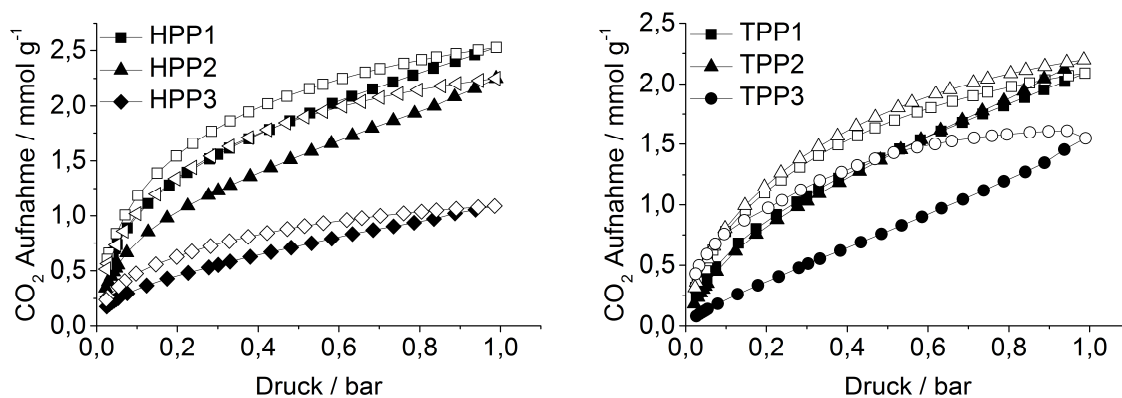


Abbildung 5.35: Adsorptions- (gefüllte Symbole) und Desorptions- (leere Symbole) Isothermen von CO₂ bei 0 °C der HPP (links) und TPP (rechts) Netzwerke.

Die Ermittlung der spezifischen Oberflächen (*specific area* SA) wurde mittels der BET-Methode und durch DFT-Kalkulationen durchgeführt. Die Ergebnisse hierfür sind in Tabelle 7 aufgeführt. Die Polymere HPP1 und HPP2 zeigen moderate BET-Oberflächen von 390 m² g⁻¹ und 439 m² g⁻¹. Während bei HPP3 nur eine sehr geringe BET-Oberfläche von 27 m² g⁻¹ ermittelt werden konnte. Vergleichbar niedrige Werte der Oberflächen sind ebenfalls bei allen TPP Netzwerken erreicht worden. Die triazin-basierten Polymere zeigen mit Argon als Adsorptionsgas einen unporösen Charakter.

Die unterstützende Kalkulation der Oberfläche mittels der DFT-Methode zeigt im Rahmen des Fehlers eine gute Übereinstimmung bei allen Polymeren.

Neben Argon wurden auch CO₂ Isothermen bei 0 °C zur Berechnung der spezifischen Oberfläche herangezogen. Dabei zeigt sich vor allem bei den TPP Netzwerken eine signifikant höhere Oberfläche im Vergleich zu den ermittelten Argonoberflächen. Auch im Falle von HPP3 kann eine deutlich höhere Oberfläche $SA_{CO_2, DFT}$ von 232 m² g⁻¹ erreicht werden. Die Ursache hierfür liegt in der Anwesenheit von Ultramikroporen. Dieser Effekt wurde bereits in Kapitel 5.1 bei den iminverlinkten porösen Polymeren diskutiert. Bei HPP1 ist ebenfalls eine um 36 % höhere Oberfläche $SA_{CO_2, DFT}$ als die aus der Argonisotherme (DFT) berechneten zu erkennen. Im Gegensatz hierzu sind die Oberflächen von HPP2 sowohl aus der Argonisotherme, als auch aus der CO₂ Isotherme nahezu identisch. Somit ist bei HPP2 davon auszugehen, dass im Gegensatz zu den anderen Polymeren nur Poren vorliegen, welche gleichwertig von Argon und CO₂ passierbar sind.

Die moderaten Oberflächen können aus dem strukturellen Aufbau der Polymere resultieren. Bei amorphen porösen Netzwerken wird zur Porengenerierung häufig der Ansatz der Implementierung einer Steifigkeit oder Verdrehung in das Polymer angewandt. Somit ist es möglich, freies Volumen im Netzwerk zu erzeugen. Sowohl bei den heptazinbasierten, als auch bei den triazinbasierten Netzwerken liegt nur ein geringer sterischer Anspruch in den einzelnen Bausteinen vor. Es ist daher davon auszugehen, dass ein annähernd planares System vorliegt und damit weniger freies Volumen generiert werden kann, woraus eine geringere Oberfläche resultiert. Allerdings ist auffällig, dass trotz des fehlenden sterischen Anspruches des Cyamelurchlorids spezifische Oberflächen im Bereich von 400 m² g⁻¹ erreicht werden.

Tabelle 7: Spezifische Oberflächen (SA) und Porenvolumina ermittelt aus den Argonisothermen bei -185,85 °C und CO₂ Isothermen bei 0 °C.

Probe	$SA_{Ar, BET}$ /m ² g ⁻¹	$SA_{Ar, DFT}^a$ /m ² g ⁻¹	$SA_{CO_2, DFT}^b$ /m ² g ⁻¹	$V_{Ar, total, DFT}$ /cm ³ g ⁻¹	$V_{Ar, mic, DFT}^c$ / $V_{Ar, tot, DFT}$	$V_{CO_2, tot, DFT}^d$ /cm ³ g ⁻¹
HPP1	390	423	578	0,23	0,41	0,16
HPP2	439	551	528	0,21	0,78	0,16
HPP3	27	19	232	0,03	0,19	0,07
TPP1	11	9	488	0,02	-	0,15
TPP2	27	23	536	0,05	-	0,18
TPP3	6	5	313	0,01	-	0,11

^a Argon, QSDFT für kohlenstoffbasiertes Material (siehe Experimenteller Teil Tabelle 18); ^b CO₂ Isotherme bei 0 °C, NLDFT, kohlenstoffbasiertes Material, schlitzartige Poren; ^c Porenvolumen für Poren mit einem Durchmesser kleiner 2 nm, errechnet aus den Argonisothermen bei -185 °C mit dem QSDFT Modell; ^d Totales Porenvolumen für Poren kleiner 1 nm.

Neben der spezifischen Oberfläche ist es interessant, genauere Aussagen über die Porengröße und die Porengrößenverteilung (*pore size distribution* PSD) der einzelnen Netzwerke treffen zu können. Dafür wurden Argonisothermen bei $-185,85\text{ °C}$ (Abbildung 5.36 - Abbildung 5.39) und CO_2 Isothermen bei 0 °C (Abbildung 5.38) herangezogen. Die Porengrößenverteilung bei HPP1 zeigt, dass der Hauptanteil der Poren bei einer Größe von $1,1\text{ nm}$ liegt. Der leichte Anstieg des kumulativen Porenvolumens über den gesamten Porenbereich weist auf einen geringen Anteil von Mesoporen hin. Dagegen können bei HPP2 nur Poren im Mikroporenbereich beobachtet werden. Der größte Anteil der Poren liegt im Bereich von $0,5\text{ nm}$. Im Verlauf des kumulativen Porenvolumens ist ein starker Anstieg bis zu einem Porendurchmesser von $\sim 4\text{ nm}$ zu erkennen. Danach kann ein asymptotischer Verlauf beobachtet werden. In HPP3 sind Poren im Mikro- und im Mesoporenbereich zu erkennen, wobei sich der Anteil gemäß des kumulativen Porenvolumens gleichmäßig über den gesamten Bereich verteilt. Im Gegensatz dazu weist die PSD_{Ar} für alle TPPs eine sehr breite Verteilung der Poren über den gesamten Bereich auf (Abbildung 5.39). Der stetige Anstieg des kumulativen Porenvolumens bei TPP1 und TPP3 deutet darauf hin, dass auch Porengrößen über 30 nm zu erwarten sind. Im Falle von TPP2 ist aufgrund des andeutenden asymptotischen Verlaufes ab ca. 25 nm davon auszugehen, dass keine größeren Poren mehr auftreten.

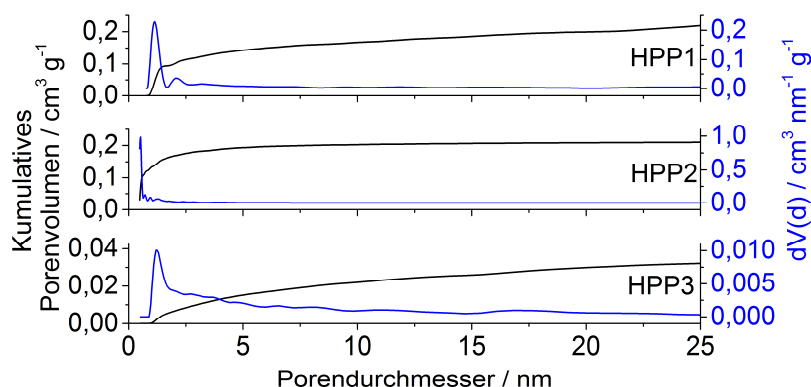


Abbildung 5.36: Gesamte Porengrößenverteilung (blau) und kumulatives Porenvolumen (schwarz) aus der Argonisotherme bei $-185,85\text{ °C}$ der HPP Netzwerke.

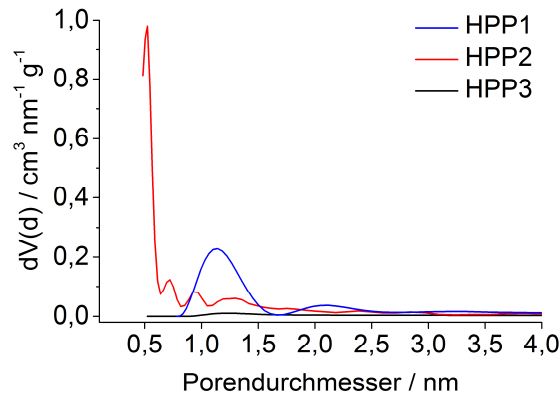


Abbildung 5.37: Porengrößenverteilung im Bereich 0 - 4 nm für HPP1 (schwarz), HPP2 (rot) und HPP3 (blau).

Aus der Porengrößenverteilung der Argonisotherme ist besonders bei HPP2 zu erkennen, dass Poren mit sehr kleinem Durchmesser vorhanden sind. Dies ist ein Hinweis auf das Vorhandensein von Ultramikroporen. Die PSD_{CO_2} von HPP2 zeigt deutlich, dass der Hauptanteil der Größenverteilung bei 0,3 nm und 0,5 nm liegt (Abbildung 5.38, links). Dies deckt sich mit den Ergebnissen der PSD_{Ar} . Ebenfalls ist in HPP1 und HPP3 die Existenz von Ultramikroporen anhand der PSD_{CO_2} zu erkennen. Das Auftreten der Ultramikroporen bei HPP1 und HPP3 erklärt den zuvor beschriebenen Befund, dass die Oberfläche $\text{SA}_{\text{CO}_2, \text{DFT}}$ im Vergleich zur Oberfläche $\text{SA}_{\text{Argon}, \text{DFT}}$ deutlich erhöht ist.

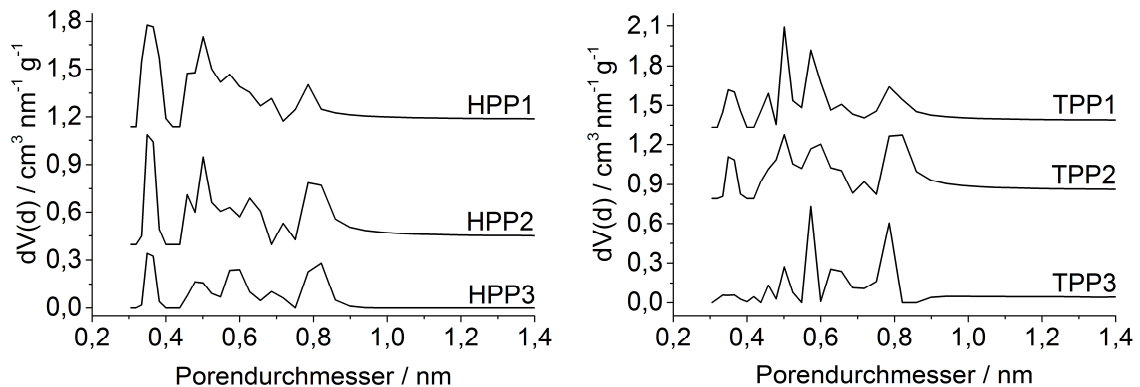


Abbildung 5.38: Porengrößenverteilungen aus den CO_2 Isothermen bei 0 °C der HPP (links) und TPP (rechts) Netzwerke.

Neben den HPP Netzwerken zeigen, abgeleitet aus den PSD_{CO_2} , auch die triazinbasierten Polymere ultramikroporöse Eigenschaften (Abbildung 5.38). Dies deckt sich ebenfalls mit den ermittelten hohen spezifischen Oberflächen aus den CO_2 Isothermen. Im Vergleich dazu ergeben die PSDs der TPP Netzwerke aus den Argonisothermen völlig andere Porengrößenverteilungen (Abbildung 5.39). Somit ist davon

auszugehen, dass hier eine Porengröße und –geometrie vorherrschen muss, die für CO_2 eine vergleichbare Zugänglichkeit hat. Dies gilt vor allem im ultramikroporösen Bereich. Im größerem Porenbereich, welcher auch für das Argon passierbar ist, liegt bei den TPP Netzwerken eine unterschiedliche Porenmorphologie vor. Dieses Phänomen wurde schon bei den Iminpolymeren in Kapitel 3.1 diskutiert. Auffällig ist, dass die Verteilung der Porengrößen, ermittelt aus den CO_2 Isothermen, bei allen HPP und TPP Netzwerken ähnlich sind.

Genauere Aussagen über den Mikroporenanteil lassen sich anhand der Verhältnisse der Porenvolumina treffen (Tabelle 7). Dies ist aufgrund der fehlenden Mikroporen im Falle der TPPs nicht durchführbar.

Mit 78 % ist die Hauptfraktion der in HPP2 enthaltenen Poren dem Bereich unter 2 nm zuzuordnen. Dies entspricht auch den Kenntnissen aus den Porengrößenverteilungen der Argon und CO_2 Isothermen. Der deutlich kleinere Wert von 41 % in HPP1 lässt sich anhand der vorhandenen Mesoporen im Netzwerk erklären. Wie erwartet zeigt HPP3 durch das kaum poröse Verhalten und die sehr breite Porengrößenverteilung über den gesamten Bereich einen sehr kleinen Wert von nur 19 %.

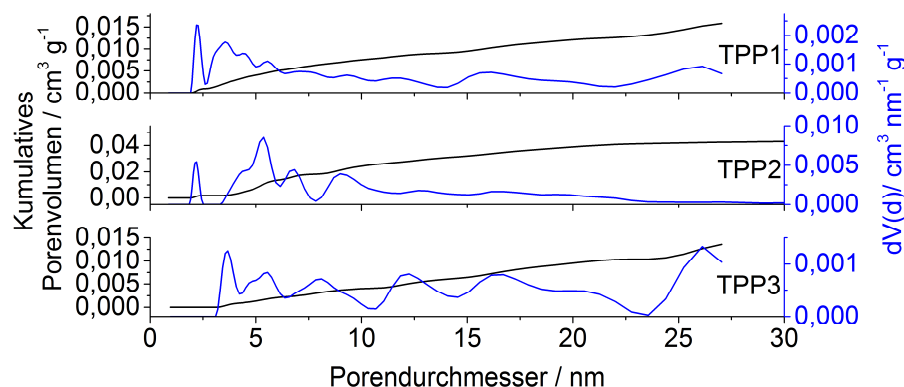


Abbildung 5.39: Porengrößenverteilung (blau) und kumulatives Porenvolumen (schwarz) aus den Argonisothermen bei $-185,85\text{ °C}$ der TPP Netzwerke.

5.2.3. Gasspeicherung und Selektivität

Aufgrund des hohen mikroporösen Charakters, besonders bei HPP2 und HPP1, sind Untersuchungen in Bezug auf die Anwendung in der Gasspeicherung und des selektiven Verhaltens interessant. Hierfür wurden die selektiven Adsorptionseigenschaften durch die Aufnahme von CO_2 Isothermen bei 0 °C , 25 °C und 40 °C , sowie N_2 Isothermen bei 25 °C und CH_4 Isothermen bei 0 °C und 25 °C (Abbildung

5.40) untersucht. Darüber hinaus wurden zum Vergleich auch die unporösen Netzwerke analysiert.

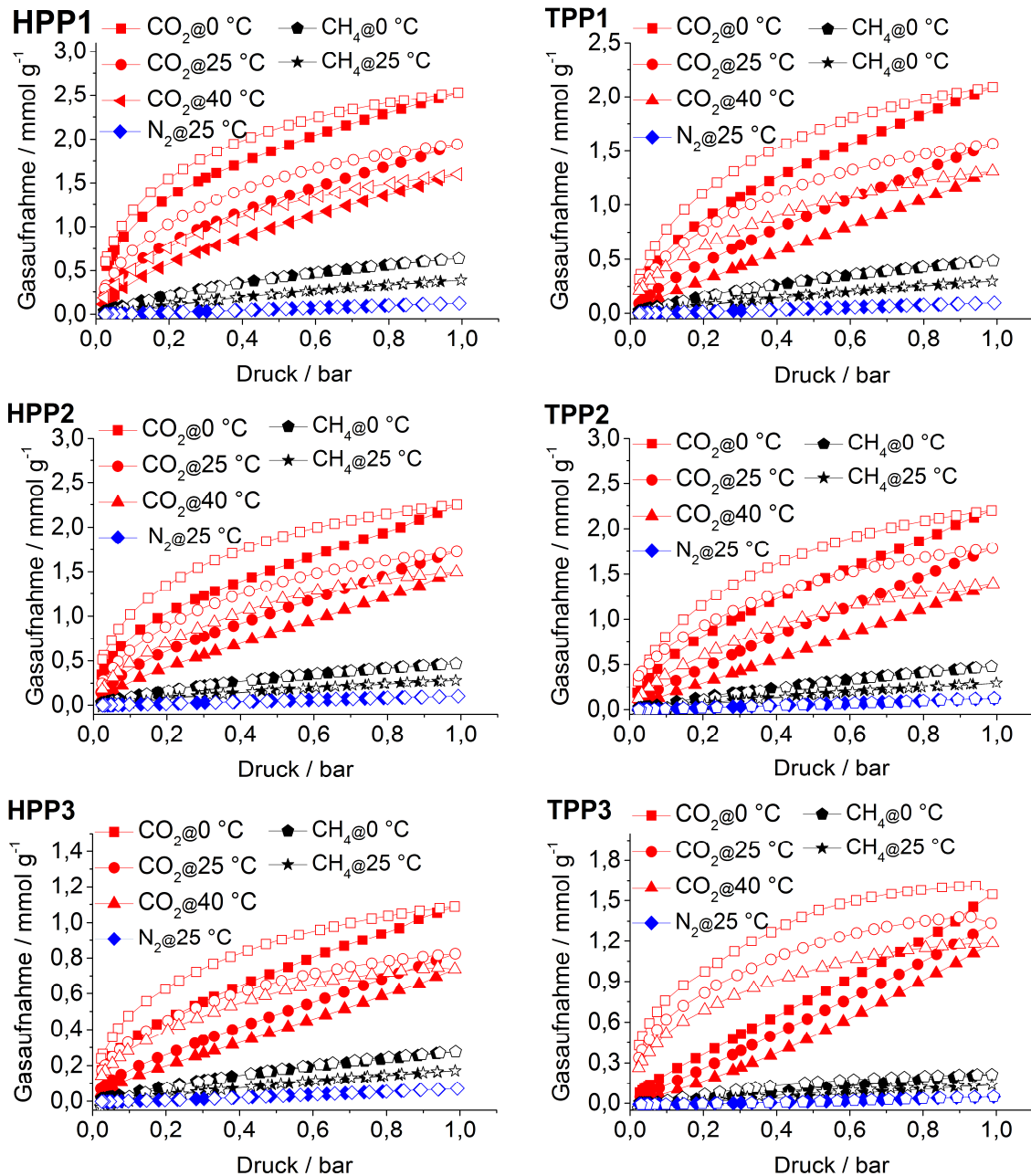


Abbildung 5.40: CO_2 , CH_4 und N_2 Adsorptions-(gefüllte Symbole) und Desorptions-(leere Symbole) Isothermen bei verschiedenen Temperaturen der HPP und TPP Netzwerke.

HPP1 und HPP2 zeigen die höchsten CO_2 -Aufnahmekapazitäten bei allen gemessenen Temperaturen (Tabelle 8). Im Falle von HPP3 ist die Aufnahme von Kohlenstoffdioxid um einen Faktor 2 verringert. Der Grund hierfür liegt in der deutlich geringeren Oberfläche, welche aus der Argonisotherme und den CO_2 Isothermen errechnet wurde. Ein weiterer Grund ist der niedrigere mikroporöse Anteil im Netzwerk. Auffällig ist, dass die CO_2 Aufnahme bei den TPP Netzwerken trotz der sehr geringen spezifischen

Oberfläche aus den Argonisothermen Werte zwischen 1,55 - 2,20 mmol g⁻¹ erreicht und somit vergleichbar mit HPP1 und HPP2 sind, welche poröses Verhalten in den Argonisothermen aufweisen. Bei der Betrachtung der spezifischen Oberflächen und der Porengrößenverteilungen aus den CO₂ Isothermen bei 0 °C ist ein signifikanter Anteil an Ultramikroporen zu verzeichnen. Dies wurde bereits in Kapitel 5.2.2 diskutiert. Dadurch ist anzunehmen, dass das CO₂ bevorzugt in die kleinen Poren eindringt und dort an der Oberfläche adsorbiert.

Beim Vergleich der Netzwerkstrukturen und deren Aufnahmekapazitäten von CO₂ ist zu beobachten, dass HPP3 und TPP3 innerhalb der jeweiligen Netzwerkklassen die niedrigsten Aufnahmekapazitäten aufweisen. Begründet werden kann dies durch das vollständige Fehlen eines sterischen Anspruches in den Polymeren. Dadurch wird die Generierung von Poren erschwert und der Anteil der Ultramikro- und Mikroporen ist dadurch deutlich geringer.

Tabelle 8: CO₂, N₂ und CH₄ Aufnahme der HPP und TPP Netzwerke und deren isostere Adsorptionswärme Q_{st} .

Probe	CO ₂ Aufnahme ^a / mmol g ⁻¹			Q_{st}^b / kJ mol ⁻¹	N ₂ Aufnahme ^a / mmol g ⁻¹	CH ₄ Aufnahme ^a / mmol g ⁻¹	
	0 °C	25 °C	40 °C		25 °C	0 °C	25 °C
HPP1	2,53	1,94	1,60	33	0,12	0,64	0,39
HPP2	2,25	1,73	1,50	34	0,10	0,47	0,28
HPP3	1,10	0,82	0,74	35	0,07	0,28	0,17
TPP1	2,09	1,57	1,31	32	0,09	0,49	0,30
TPP2	2,20	1,78	1,39	31	0,12	0,48	0,30
TPP3	1,55	1,33	1,19	24	0,05	0,21	0,14

^abei 1 bar, ^baus den CO₂ Isothermen bei 0 °C, 25 °C und 40 °C.

Beim Vergleich der CO₂ Aufnahmen der HPP und TPP Systemen ist auffällig, dass die Kapazität der Kohlenstoffdioxidaufnahme trotz der unterschiedlichen Stickstoffdichten kaum bis keine Unterschiede aufweisen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die funktionellen Gruppen im Netzwerk kaum Auswirkungen auf die CO₂ Aufnahmefähigkeit besitzen. Eine größere Rolle hierbei spielt das Auftreten und der hohe Anteil von Ultramikro- bzw. Mikroporen im Polymer. Diese Annahme wird besonders im Falle von HPP2 und TPP2 bestätigt. Die beiden Polymere unterscheiden sich strukturell nur in der Heptazin oder Triazineinheit, womit HPP2 eine deutlich höhere Stickstoffdichte besitzt. Dennoch ist in beiden Netzwerken eine annähernd identische CO₂ Aufnahme bei allen Temperaturen zu verzeichnen. Dies ist dadurch zu erklären, dass beide Netzwerke ebenfalls gleiche Oberflächen und Porenvolumina (aus den CO₂

Isothermen) zeigen und somit gleichartige, für Kohlenstoffdioxid zugängliche, Poren aufweist.

Die isothermen Adsorptionswärmen Q_{st} der HPP Netzwerke liegen alle in einem Bereich von 33 - 35 kJ mol⁻¹ (Abbildung 5.41, Tabelle 8). Allerdings ist die Abnahme der Adsorptionswerte mit steigender CO₂ Aufnahme bei HPP3 deutlich stärker ausgeprägt. Hier wird schon bei einer geringen CO₂ Adsorption ein Q_{st} Wert von nur 13 kJ mol⁻¹ erreicht, während dieser Wert bei HPP1 und HPP2 erst bei deutlich höheren Adsorptionskapazitäten von CO₂ auftritt. Im Falle von HPP1 liegt der geringste Wert der Adsorptionswärme bei 21 kJ mol⁻¹. Dies bestätigt die Annahme, dass bei HPP3 signifikant weniger Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen als bei HPP1 und HPP2. Dies liegt am höheren Anteil zugänglicher Poren in HPP1 und HPP2, insbesondere im Bereich der Mikro- und Ultramikroporen.

Die Adsorptionswärmen von TPP1 und TPP2 sind mit 32 kJ mol⁻¹ und 31 kJ mol⁻¹ nur geringfügig kleiner als bei den heptazinbasierten Netzwerken (Tabelle 8). Ebenfalls ist der Verlauf der Adsorptionswärme mit der CO₂ Aufnahme identisch zu HPP1 und HPP2. Bei TPP3 ist wiederum, vergleichbar mit HPP3, eine deutliche steilere Abnahme der Adsorptionswerte mit höherer Gasaufnahme zu erkennen, da auch hier aufgrund des fehlenden sterischen Anspruches im Netzwerk weniger zugängliche Hohlräume vorhanden sind.

Beim Vergleich der isothermen Adsorptionswärmen der HPP und TPP Netzwerke ist auffällig, dass die beiden Netzwerkclassen ähnliche Werte aufweisen, obwohl die porösen Eigenschaften deutlich voneinander abweichen. Somit ist davon auszugehen, dass die bevorzugte Adsorption von CO₂ auch hier in sehr kleinen Poren stattfindet (siehe Kapitel 5.1.3).

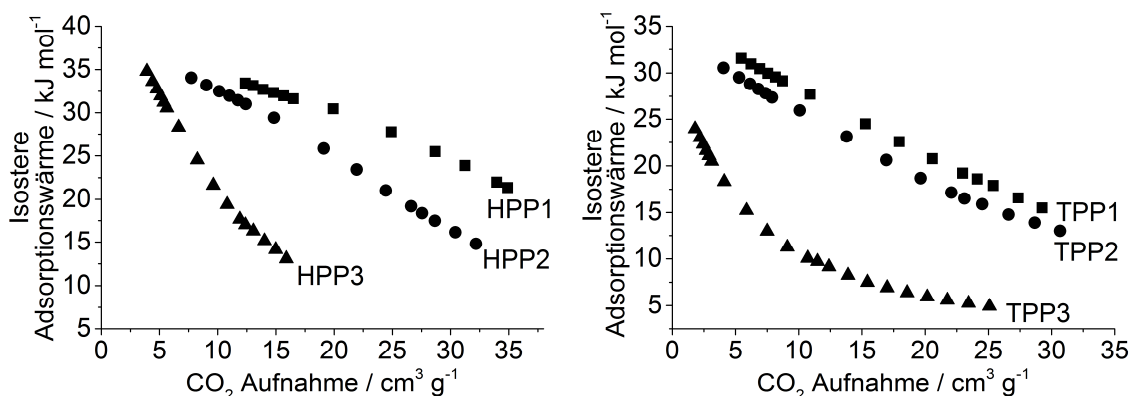


Abbildung 5.41: Isotherme Adsorptionswärmen Q_{st} der HPP und TPP Netzwerke.

Die sehr guten CO₂ Aufnahmekapazitäten geben Grund für weitere Untersuchungen der Netzwerke bezüglich ihrer Separationseigenschaften von CO₂/N₂ und CO₂/CH₄.

Gasmischungen. Die Auswertung wurde analog zu Kapitel 5.1.3 durchgeführt. Die theoretischen Selektivitäten bei 1 bar von CO_2/N_2 und CO_2/CH_4 sind in Tabelle 9 aufgeführt. Bei TPP3 konnte aufgrund der sehr geringen Aufnahme von N_2 (25 °C) und CH_4 (0 °C und 25 °C) kein Selektivitätsfaktor bestimmt werden. Ebenfalls war es bei HPP3 aufgrund der geringen Aufnahmekapazitäten für N_2 und CH_4 (25 °C) im niedrigen Druckbereich nicht möglich, eine Selektivität mittels der Henry-Methode zu ermitteln.

Die Netzwerke HPP1 und HPP2 zeigen mittels IAST ermittelte, vergleichbare CO_2/N_2 Selektivitätsfaktoren von 35 - 39. Der Wert für HPP3 und TPP1 ist mit 22 und 28 geringer, was auf die deutlich geringere Porosität und den niedrigeren Anteil an Mikro- und Mesoporen zurückzuführen ist. Dagegen zeigt TPP2 mit einem Wert von 40 nicht nur innerhalb der TPP Netzwerken, sondern auch im Vergleich zu den deutlich höher porösen HPP Systemen, die höchste Selektivität. Dieses Ergebnis deckt sich mit der Tatsache, dass TPP2 nicht nur eine sehr hohe Oberfläche (aus den CO_2 Isothermen) aufweist, sondern auch das höchste totale CO_2 Porenvolumen zeigt. Der Vergleich der IAST-Selektivitätsfaktoren der HPP Netzwerke mit den Werten, ermittelt mit der Henry Methode, zeigt eine gute Übereinstimmung (Tabelle 9). Dagegen ist bei den TPP Netzwerken eine leichte Diskrepanz zwischen den IAST Werten und den Henry Werten zu erkennen.

Tabelle 9: IAST Selektivitäten von CO_2/N_2 und CO_2/CH_4 für HPP und TPP bei verschiedenen Temperaturen.

Probe	Selektivität CO_2/N_2 bei 25 °C		Selektivität CO_2/CH_4 bei 0 °C			Selektivität CO_2/CH_4 bei 25 °C		
	IAST	Henry	IAST		Henry	IAST		Henry
Verhältnis	0,15/0,85		0,05/0,95	0,5/0,5		0,05/0,95	0,5/0,5	
HPP1	39	45	23	4	6	18	6	12
HPP2	35	38	23	5	7	18	6	11
HPP3	22	-	18	4	6	13	5	-
TPP1	28	33	15	5	6	11	6	10
TPP2	40	23	29	3	9	8	6	10
TPP3	-	-	-	-	-	-	-	-

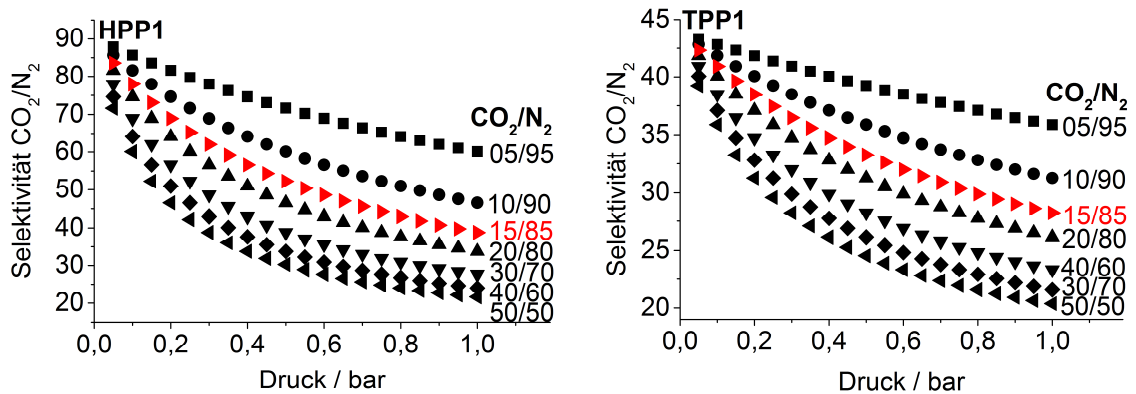


Abbildung 5.42: IAST Selektivitäten von CO_2/N_2 von HPP1 (links) und TPP1 (rechts).

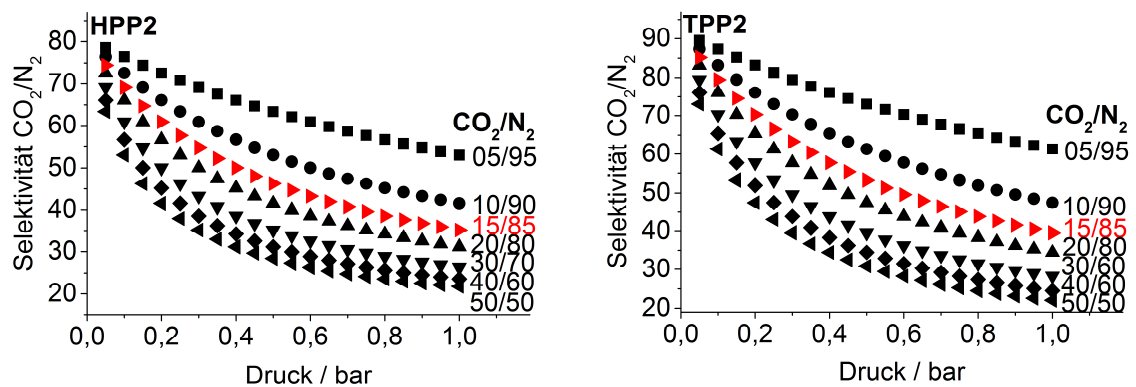


Abbildung 5.43: IAST Selektivitäten von CO_2/N_2 von HPP2 (links) und TPP2 (rechts).

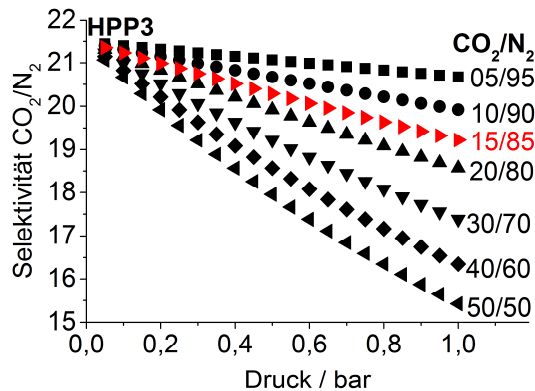


Abbildung 5.44: IAST Selektivitäten von CO_2/N_2 von HPP3.

Die Bestimmung der CO_2/CH_4 Selektivitäten ergeben für eine simulierte 05/95 Mischung Werte zwischen 18 - 29 bei 0 °C und 8 - 18 bei 25 °C. Mit steigender Temperatur ist somit eine Verringerung der Selektivität festzustellen, was dem erwartenden Trend entspricht. Der höchste Faktor wird vom System TPP2 erreicht, welches schon bei den CO_2/N_2 Selektivitäten die besten Werte erzielte. Bei der Simulation einer Biogasaufreinigung mit einer 50/50 Mischung werden bei 0 °C Werte

von 3 - 5 und bei 25 °C von 5 - 6 erreicht. Die Auswertung der Henrykonstanten ergeben abweichende Faktoren zu den mit IAST errechneten Werten. So ähneln die Henry Konstanten bei 0 °C den Werten der 05/95 Mischung, während die Henry Konstanten bei 25 °C eher den Faktoren einer Biogasmischung zuzuordnen sind. Genauere Aussagen über die Gründe dieser Abweichung können aus den vorliegenden Daten nicht getroffen werden.

Der Vergleich der Selektivitätsfaktoren zwischen den HPP und den TPP Systemen lässt, wie bereits aus den CO₂ Aufnahmekapazitäten zu entnehmen ist, darauf schließen, dass die Erhöhung basischer Stickstoffeinheiten im Netzwerk kaum Einfluss auf die selektive Adsorption von Kohlenstoffdioxid hat.

Neben den Selektivitätsfaktoren bei 1 bar wurde die Selektivität als Funktion des Drucks dargestellt. Im Falle der Separation von CO₂ gegenüber N₂ ist eine Abnahme der Selektivität mit steigendem Druck zu erkennen. Die Gründe hierfür wurden bereits in Kapitel 5.2.3 diskutiert.

Das Verhalten der Selektivität bei einer CO₂/CH₄ Separation ist von der Zusammensetzung des Gasgemisches abhängig. Bei allen Netzwerken ist eine Verringerung der Selektivität mit steigendem Druck zu beobachten. Bei den Netzwerken HPP1, HPP2 und TPP1 dagegen ist bei einer Zusammensetzung der Gasmischung mit einem besonders kleinen CO₂-Anteil (CO₂/CH₄ 05/95) ein leichter Anstieg der Selektivität zu erkennen. Dieses Verhalten ist unabhängig von der gemessenen Temperatur. Die Gründe für das beschriebene Verhalten liegen in dem selektiven Eindringen von Kohlenstoffdioxid in sehr kleine Poren und wurde in Kapitel 5.1.3 bereits ausführlich diskutiert.

TPP2 und HPP3 zeigen dagegen, unabhängig von der Zusammensetzung der Gasmischung, eine sinkende Selektivität mit steigendem Druck. Besonders auffällig ist der Kurvenverlauf bei TPP2 (Abbildung 5.49). Hier ist ausgehend von sehr hohen Selektivitätswerten ein sehr steiler Abfall der Kurve in einem niedrigen Druckbereich (bis 0,2 bar) zu erkennen. Mit höheren Drücken wird ein asymptotischer Verlauf, wie eine Art Sättigung, erreicht. Bei HPP3 ist der steile Abfall der Selektivität wie in TPP2 nicht zu beobachten (Abbildung 5.50). Hier ist nur eine leichte und kontinuierliche Verringerung des Selektivitätsfaktors mit steigendem Druck zu finden.

Das abweichende Verhalten von TPP2 und HPP3 zu anderen Netzwerken bei 0 °C kann durch unterschiedliche Modelle erklärt werden. Im Falle von TPP2 liegt der Hauptanteil der Poren im ultramikroporösen Bereich, welches durch das Porenvolumen und der Oberfläche aus den CO₂ Isothermen bestätigt wird. Dadurch sind auch bei höheren Drücken nur sehr wenig Poren in einer Größenordnung vorhanden, welche

ebenfalls gut bei 0 °C von CH₄ passiert werden können. Die Adsorption von CH₄ spielt im Falle von TPP2 für den Verlauf der Selektivität nur eine untergeordnete Rolle. Daher werden die Poren hauptsächlich von CO₂ besetzt. Mit steigendem Druck werden die Adsorptionsplätze immer mehr besetzt und die CO₂ Moleküle „finden“ keinen Angriffsplatz mehr. Die Folge ist eine sinkende Selektivität mit steigendem Druck. Diese Annahme wird durch den außergewöhnlichen Verlauf der Selektivität mit steigendem Druck noch bestätigt.

Ein Charakteristikum von HPP3 ist, dass das Netzwerk den geringsten Anteil an Ultramikroporen im Vergleich zu den anderen Netzwerken aufweist. Daher sind kaum Poren vorhanden, die ausschließlich nur von CO₂ passiert werden können. Es wird somit der Hauptteil der Poren gleichwertig von CO₂ und CH₄ befüllt und die selektive Adsorption wird von den funktionellen Gruppen bestimmt. Mit steigendem Druck sind die selektiven Adsorptionsplätze mit CO₂ besetzt und eine unspezifische Anlagerung der Gasmoleküle beginnt. Die Folge ist ein kontinuierliches Sinken der Selektivität. Dieser Kurvenverlauf bei HPP3 ist sowohl bei 0 °C, als auch bei 25 °C erkennbar.

Dagegen zeigt TPP2 bei einer Temperatur von 25 °C einen zu 0 °C abweichenden Selektivitätsverlauf. Zusätzlich wird der Kurvenverlauf durch die Zusammensetzung der Gasmischung bei beiden Temperaturen unterschiedlich beeinflusst. Es wird, wie bereits bei HPP1, HPP2 und TPP1 dargestellt, eine steigende Selektivität bei geringem CO₂ Anteil in der Gasmischung beobachtet, während mit einem höheren Anteil an CO₂ (50:50 Mischung) ein abfallender Selektivitätsverlauf zu erkennen ist. Die unterschiedlichen Verläufe bei den verschiedenen Temperaturen können mit der steigenden Diffusion von CH₄ erklärt werden. Die Diffusionsgeschwindigkeit von Methan gegenüber CO₂ steigt mit steigender Temperatur stärker an.¹⁸⁰ In TPP2 können Poren in einer Größenordnung vorliegen, die aufgrund der geringeren Geschwindigkeit der Diffusion bei 0 °C nicht von CH₄ passiert werden. Mit erhöhter Temperatur (25 °C) ist es den Methanmolekülen jedoch möglich, die vorher unzugänglichen Poren zu erreichen. Damit tritt ein Effekt auf, der vergleichbar mit HPP1, HPP2 und TPP1 ist.

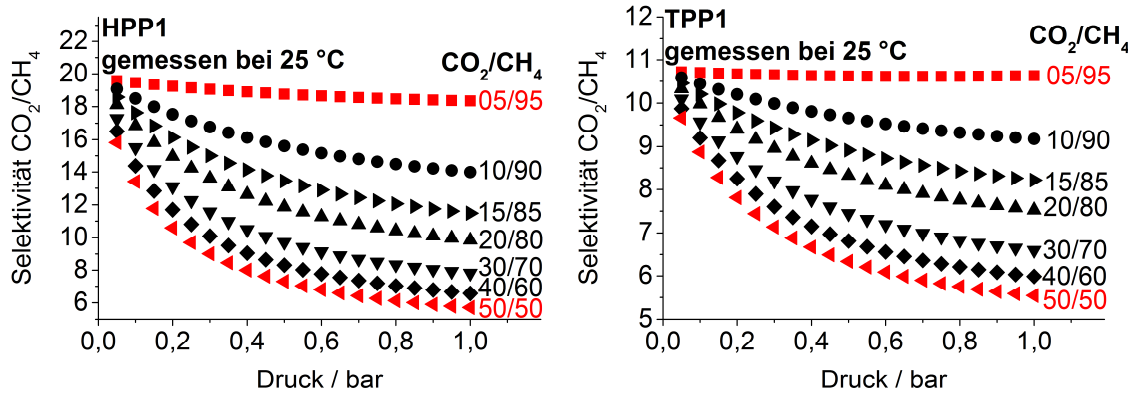


Abbildung 5.45: IAST Selektivitäten von CO_2/CH_4 bei 25 °C von HPP1 und TPP1.

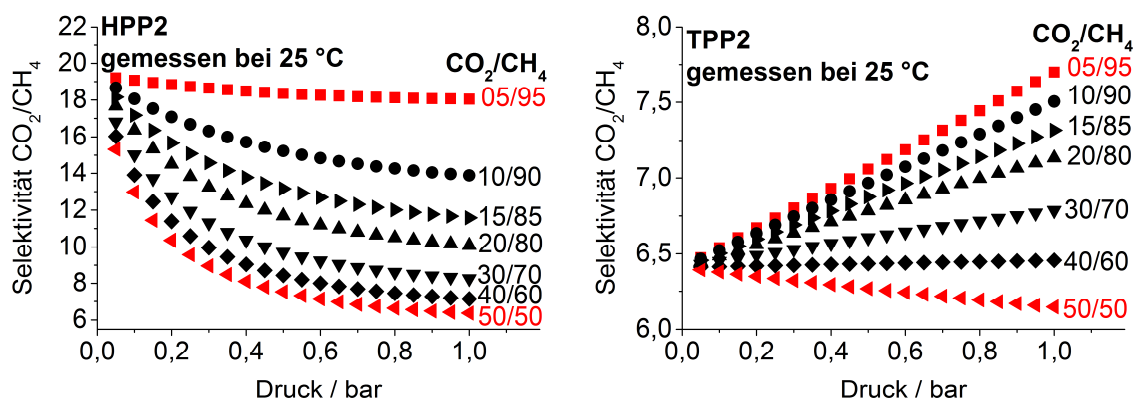


Abbildung 5.46: IAST Selektivitäten von CO_2/CH_4 bei 25 °C von HPP2 und TPP2.

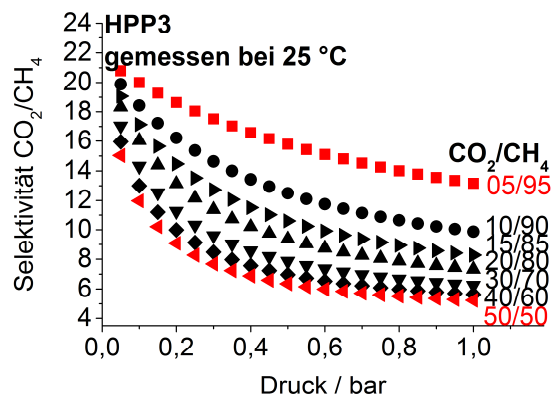


Abbildung 5.47: IAST Selektivitäten von CO_2/CH_4 bei 25 °C von HPP3.

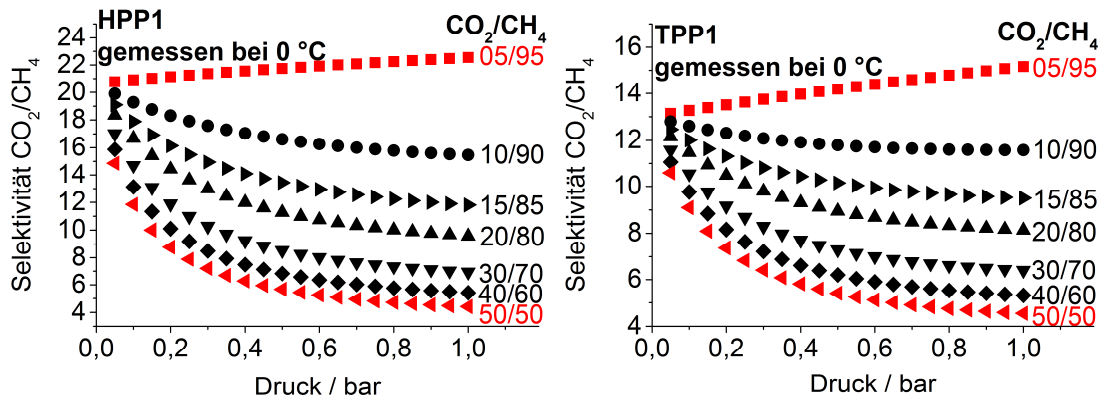


Abbildung 5.48: IAST Selektivitäten von CO_2/CH_4 bei 0°C von HPP1 (links) und TPP1 (rechts).

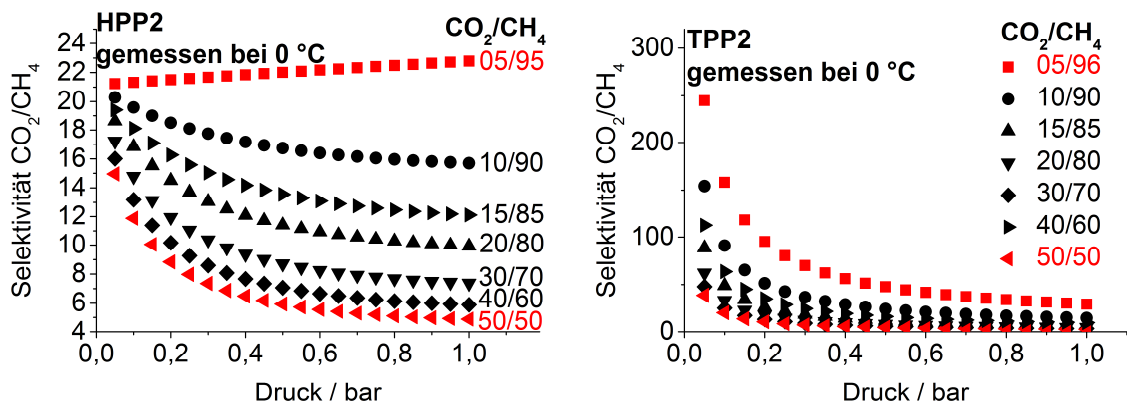


Abbildung 5.49: IAST Selektivitäten von CO_2/CH_4 bei 0°C von HPP2 (links) und TPP2 (rechts).

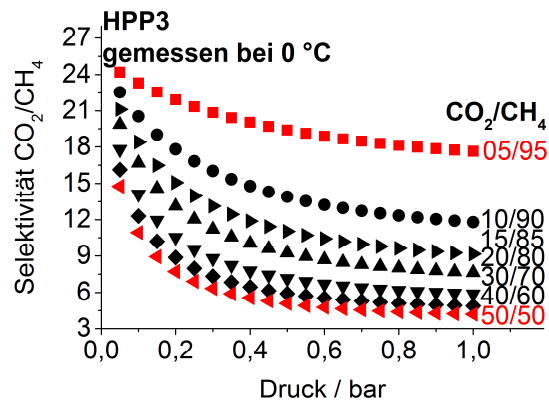


Abbildung 5.50: IAST Selektivitäten von CO_2/CH_4 bei 0°C von HPP3.

5.3. Poröse organische azo-Polymere (azo-POP)

5.3.1. Synthese und Struktur

Die Synthese der porösen, organischen azo-Polymere erfolgte analog zur Herstellungsrouten der literaturbekannten COPs.^{1,132} Dabei fand eine direkte Kupplung einer Nitrofunktion mit einem Amin unter basischen Bedingungen statt (Abbildung 5.51). Die Synthese aller hier in dieser Arbeit vorgestellten azo-Polymere wurde unter identischen, aus der Literatur entnommenen Bedingungen durchgeführt.^{1,132}

Die Wahl der Edukte wurde hierbei aus den Ergebnissen der bereits erwähnten COP Systeme abgeleitet.^{1,132} Dabei wurde das durch die tetraedrische Struktur sterisch sehr anspruchsvolle Tetrakis(4-nitrophenyl)methan als Grundbaustein in allen dargestellten porösen organischen azo-Polymeren eingesetzt. Die Einheiten mit Aminfunktionen wurden nach ihrem erhöhten Stickstoffanteil im Monomer gewählt. Dazu wurden die Edukte 2,4,6-Tri(4-aminophenyl)triazin, Melamin und Tris(4-aminophenyl)amin verwendet (Abbildung 5.51). Ein direkter Vergleich mit dem erstgenannten Monomer wurde durch die analoge Synthese mit dem stickstoffärmeren 1,3,5-Tris(4-aminophenyl)benzol realisiert (Abbildung 5.51). Somit ist es möglich, die Auswirkungen von basischen funktionellen Gruppen auf verschiedene Eigenschaften direkt zu vergleichen. Damit die literaturbekannten azo-verlinkten COPs mit den hier aufgeführten azo-Polymeren gegenübergestellt werden können, wurden die Netzwerke COP1 und COP3 nach der bekannten Syntheseroute hergestellt.¹³² Damit ist ebenfalls sichergestellt, dass die Parameter bei der Darstellung der Polymere gleichwertig zu den veröffentlichten Synthesen sind und das somit ein direkter Vergleich mit der Literatur möglich ist. Bei der Synthese wurde eine Konzentration von 1,2 Gew.% und ein molares Verhältnis der funktionellen Gruppen von 1:1 angewandt.

Die Struktur der Polymere wurde mit FT-IR, Festkörper-NMR und REM untersucht.

In den FT-IR-Spektren ist bei allen Polymeren eine schwache Bande bei 1455 cm^{-1} erkennbar (Abbildung 5.52). Diese kann der gebildeten Azofunktion $\text{N}=\text{N}$ zugeordnet werden. Allerdings ist diese Art von funktioneller Gruppe nur schwach IR aktiv. Somit ist eine genaue Zuordnung nur bedingt möglich. Eine genaue Aussage über die $\text{N}=\text{N}$ Bindung lässt sich anhand der ^{15}N -NMR-Spektren treffen (Abbildung 5.53, rechts). Hierbei ist ein Signal der Azogruppe bei 130 ppm zu beobachten. Damit kann eine erfolgreiche Reaktion zur $\text{N}=\text{N}$ Funktion bestätigt werden. Eine Unterscheidung der beiden Stickstoffe in der Azofunktion ist nicht möglich, da aufgrund der amorphen Struktur des Polymers eine Signalverbreiterung im NMR-Spektrum auftritt.

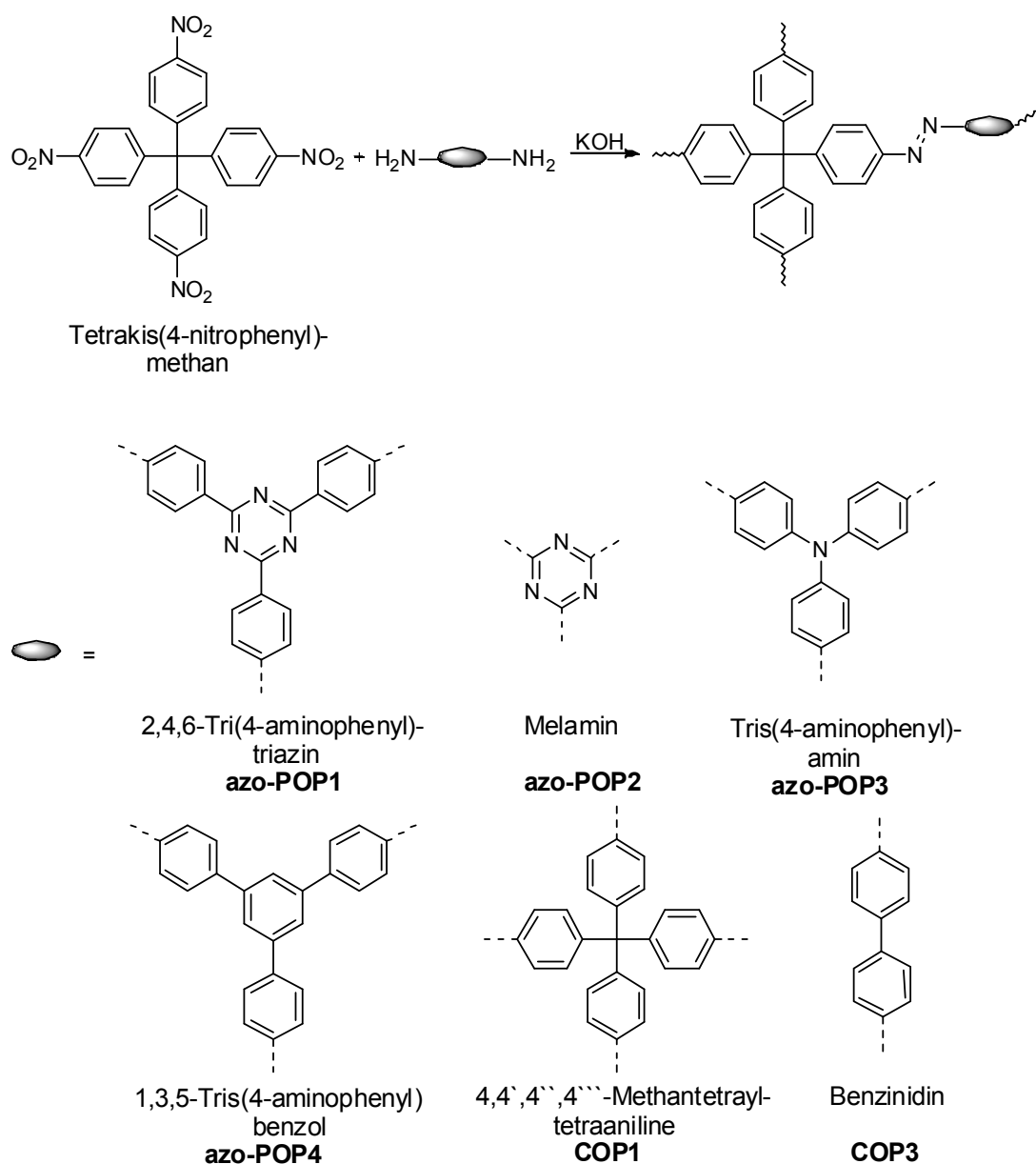


Abbildung 5.51: Schematische Darstellung der Synthese der porösen organischen azo-Polymere.

Im ^{13}C -NMR wäre für den zur Azofunktion benachbarten Kohlenstoff eine chemische Verschiebung bei ~ 150 ppm zu erwarten. An dieser Position wird dieses Signal von anderen Signalgruppen überlagert. Somit ist mit Hilfe der ^{13}C -NMR keine genaue Aussage über die Azofunktion möglich (Abbildung 5.53, links).

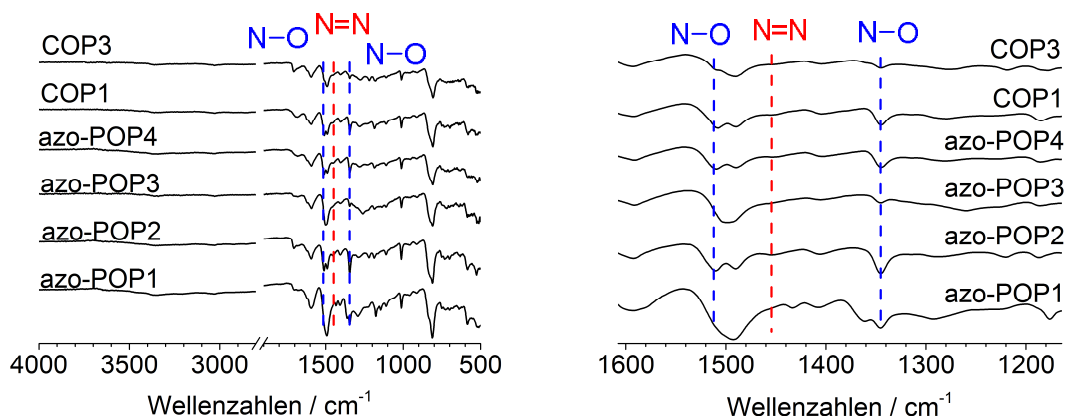


Abbildung 5.52: FT-IR-Spektren der azo-POPs und COPs von 4000 - 500 cm^{-1} (links) und FT-IR-Spektren der azo-POPs und COPs von 1600 - 1164 cm^{-1} (rechts).

Die unreaktierte funktionelle NO_2 Gruppe ist im FT-IR anhand von zwei Banden bei 1510 cm^{-1} (asymmetrische Streckschwingung) und bei 1345 cm^{-1} (symmetrischen Streckschwingung) zu erkennen (Abbildung 5.52). Ebenso ist ein Signal der NO_2 Gruppe in den ^{15}N -NMR-Spektren bei einer chemischen Verschiebung von -12 ppm auszumachen (Abbildung 5.53, rechts).

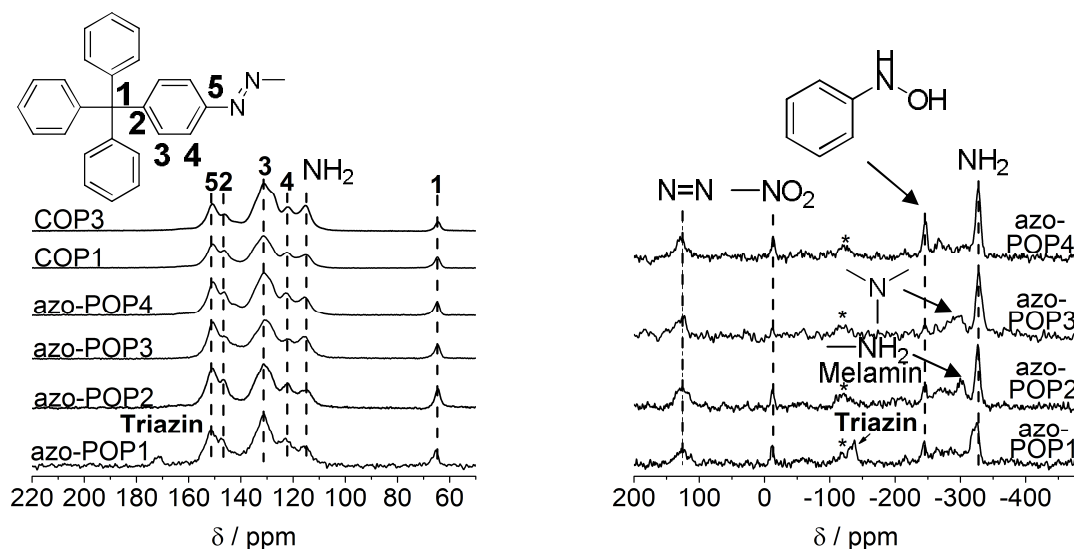


Abbildung 5.53: ^{13}C -CP-NMR (links) und ^{15}N -CP-NMR (rechts) Spektren der azo-POPs und der COP Netzwerke. Mit einem Stern versehene Signale kennzeichnen Rotationseitenbanden.

Im FT-IR sind unreaktierte NH_2 Gruppen im Bereich von 3500 - 3200 cm^{-1} zu erwarten. Allerdings sind diese in den gemessenen Spektren kaum zu erkennen. Deutlicher sind die NH_2 -Engruppen im ^{13}C -NMR-Spektrum am Signal bei 115 ppm und im ^{15}N -NMR-Spektrum bei -326 ppm zu erkennen (Abbildung 5.53). Eine Ausnahme bei der Zuordnung der NH_2 Gruppe bildet azo-POP2. Da die NH_2 Funktion direkt an einem Triazinring angeknüpft ist, ist im ^{13}C -NMR-Spektrum der Kohlenstoff neben der Amino-Gruppe bei 170 ppm und nicht bei 115 ppm zu erwarten (Abbildung 5.54). Allerdings

kann kein Signal bei dieser chemischen Verschiebung beobachtet werden. Im Gegensatz hierzu ist wie bei den anderen Polymeren ein Signal bei 115 ppm zu erkennen. Bei azo-POP2 erzeugt der zur unreaktierten funktionellen Gruppe (NH_2) benachbarte Kohlenstoff ein Signal bei einer höheren chemischen Verschiebung. Es ist somit an dieser Stelle kein Signal zu erwarten. Weiterhin kann es keiner funktionellen Gruppe in der vorgeschlagenen Struktur von azo-POP2 zugeordnet werden. Die Herkunft des Signals wird an späterer Stelle ausführlich diskutiert.

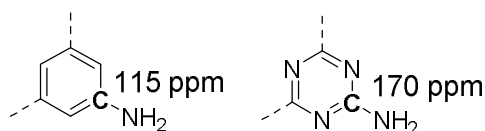


Abbildung 5.54: Erwartete ^{13}C -NMR-Verschiebung einer anilinalogen Verbindung (links) und einer melaminartigen Verbindung (rechts).

Desweiteren ist im ^{15}N -NMR von azo-POP2 zu beobachten, dass neben dem erwarteten Signal der NH_2 Gruppe des Melamins bei -300 ppm auch ein deutlich stärkeres Signal bei -326 ppm auftritt. Der Vergleich mit den anderen azo-POPs zeigt, dass es sich hierbei ebenfalls um eine unreaktierte NH_2 Gruppe handeln muss. Somit ist anzunehmen, dass zwei unterschiedliche NH_2 Funktionen im Polymer azo-POP2 vorliegen. Eine genauere Erläuterung zur realen Struktur von azo-POP2 wird später diskutiert. Der Vergleich der Ergebnisse aus den NMR- und IR-Spektren der Netzwerke COP1 und COP3 mit den aus der Literatur bekannten Spektren zeigt, dass hinsichtlich des strukturellen Aufbaus der Netzwerke eine Reproduktion erfolgreich war.

Bei der Analyse der ^{15}N -NMR-Spektren ist für alle Polymere ein Signal bei -250 ppm zu beobachten. Dieses Signal wird durch ein Nebenprodukt, das eine Phenylhydroxylamin-Gruppe beinhaltet, erzeugt. Dieses Produkt entsteht bei einer Reaktion von Nitrogruppen mit Aminofunktionen in Anwesenheit einer Base.¹³⁵ Bestätigt wird diese Zuordnung durch das ^{15}N -NMR-Spektrum vom Molekül Phenylhydroxylamin, welches ebenfalls eine chemische Verschiebung bei -250 ppm aufweist (Abbildung 5.55). Die Messung wurde bei -20 °C durchgeführt, da eine Umlagerung der OH Gruppe an der para-Position verhindert werden sollte. Diese Umlagerung kann aufgrund einer Bindung an der para-Position im Polymer nicht stattfinden und daher ist das Signal bei -250 ppm auch bei Raumtemperatur erkennbar.

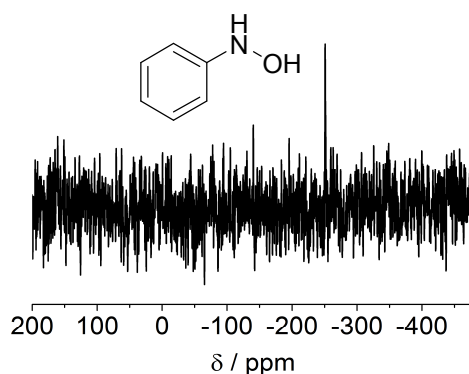


Abbildung 5.55. ^{15}N -CP-NMR-Spektrum von Phenylhydroxylamin gemessen bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Die Inkorporation der Tetraphenylmethan-Einheit bei allen Polymeren ist am typischen ^{13}C -Signal bei 65 ppm zu erkennen (Abbildung 5.53).

Die erfolgreiche Einbindung der Aminobausteine lässt sich besonders bei azo-POP1 und azo-POP3 beobachten. Im FT-IR-Spektrum kann der Einbau der Triazineinheit von azo-POP1 an der typischen CN-Streckschwingung bei 1494 cm^{-1} und der Deformationsschwingung bei 1365 cm^{-1} nachgewiesen werden (Abbildung 5.52).^{79,172,73,173,139} Allerdings sind diese Signale durch andere Schwingungen überlagert und daher nicht signifikant von anderen Gruppen zu unterscheiden. Viel deutlicher lässt sich die Triazingruppe von azo-POP1 im ^{13}C -NMR anhand der Signale bei 172 ppm und im ^{15}N -NMR bei -138 ppm nachweisen (Abbildung 5.53). Die Trisaminophenylamingruppe in azo-POP3 ist besonders gut am ^{15}N -NMR-Signal bei -290 ppm zu beobachten.

Die Triazineinheit aus dem Melamin im azo-POP2 sollte im FT-IR-Spektrum Banden bei ca. 1550 cm^{-1} und 1480 cm^{-1} erzeugen.^{123,185,186} Dennoch sind keine Signale, die auf eine C-N Schwingung hinweisen, zu beobachten (Abbildung 5.52). Ebenfalls auffällig ist das Fehlen des Triazinstickstoffsignals im ^{15}N -NMR bei ca. -200 ppm und des Triazinkohlenstoffsignals bei 170 ppm im ^{13}C -NMR.¹²³ Die Auffälligkeiten in den Spektren von azo-POP2 lassen den Rückschluss zu, dass nicht die vorgeschlagene Struktur vorliegt und eine andere Reaktion stattgefunden haben muss.

Aufgrund der während der Reaktion beobachteten schlechten Löslichkeit von Melamin kann davon ausgegangen werden, dass die Aminoereinheit nicht oder nur unzureichend in die Reaktion eingegangen ist. Damit liegt die Vermutung nahe, dass das entstandene Polymer ausschließlich aus der Einheit Tetrakis(4-nitrophenyl)methan aufgebaut ist. Vergleichbare Kupplungen von Nitrogruppen wurden bereits von *Gund et al.* beobachtet und untersucht.¹⁸⁷ Dabei wurden aus verschiedenen Nitrobenzolderivaten die entsprechenden Azobenzolverbindungen unter basischen Bedingungen hergestellt.

Um die Annahme einer ausschließlichen Reaktion der NO_2 Gruppen in azo-POP2 zu bestätigen, wurde eine Polymerisation von Tetrakis(4-nitrophenyl)methan durchgeführt (azo-POP5), wobei kein anderes Monomer zur Reaktion zur Verfügung stand (Abbildung 5.56).

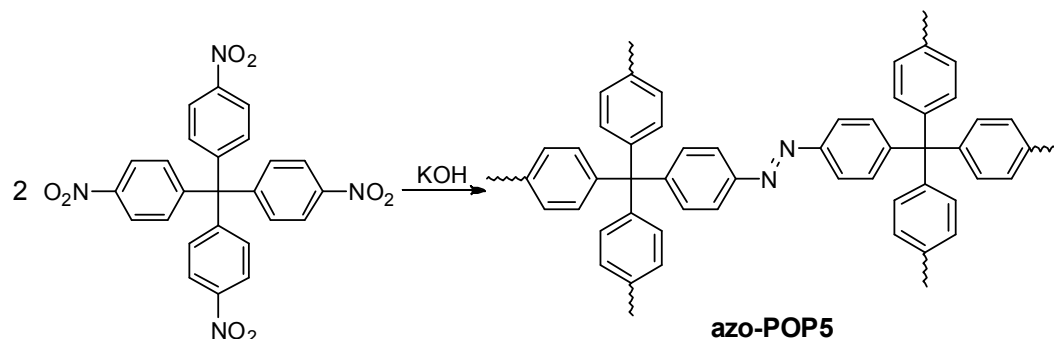


Abbildung 5.56: Darstellung von azo-POP5 mit Tetrakis(4-nitrophenyl)methan.

Das entstandene Polymer wurde ebenfalls mit FT-IR- und Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht und mit azo-POP2 verglichen. Aufgrund der zu erwartenden gleichwertigen Struktur von COP1 wurde ebenfalls ein Vergleich durchgeführt (Abbildung 5.57 und Abbildung 5.58).

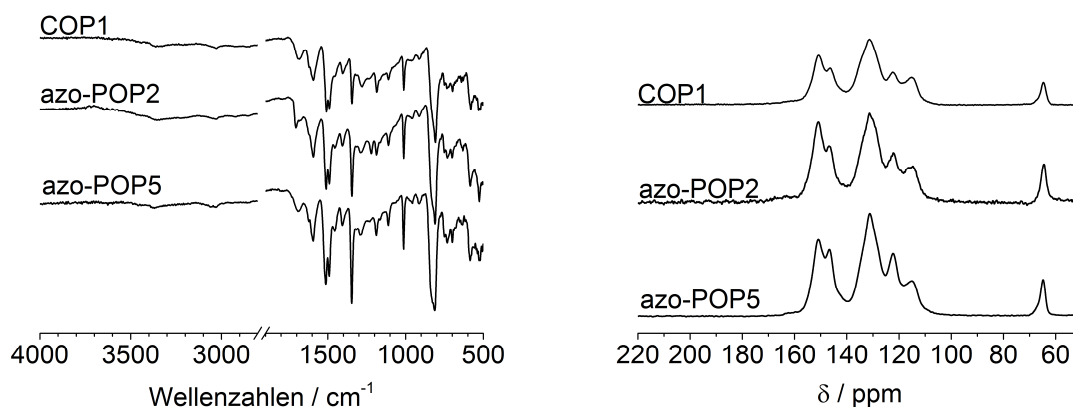


Abbildung 5.57: FT-IR- (links) und ^{13}C -CP-NMR (rechts)-Spektren des azo-POP5 im Vergleich mit azo-POP2 und COP1.

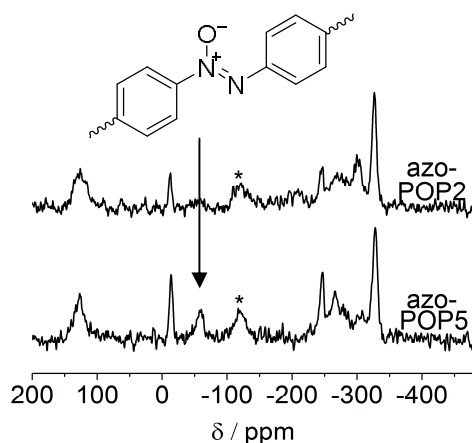


Abbildung 5.58: ^{15}N -CP-NMR (unten) Spektren des azo-POP5 im Vergleich mit azo-POP2.

Der Vergleich der IR- und NMR-Spektren von azo-POP5 mit den erwähnten Polymeren zeigt eine komplette Übereinstimmung aller Signale. Damit ist bestätigt, dass es sich bei azo-POP5, azo-POP2 und COP1 um die strukturell gleichwertige Verbindung handelt. Das Signal bei -65 ppm im ^{15}N -NMR von azo-POP5 lässt sich durch das Auftreten des bei der Reaktion entstehenden Nebenproduktes Azoxybenzol (Abbildung 5.59) erklären. Dieses Intermediat wurde auch schon in früheren Arbeiten bei der Umsetzung von Nitrobenzolen zu Azobenzolen beobachtet.¹⁸⁷ Eine weitere Nebenreaktion bei der Polymerisation zu azo-POP5 ist die Bildung einer Aminogruppe¹⁸⁷, wodurch das Signal bei -326 ppm zu erklären ist. Wie schon bei den anderen Polymeren zu beobachten war, tritt ein Signal bei -250 ppm auf. Dieses stammt ebenfalls von einer Phenylhydroxylamineinheit. Das entstehende Nebenprodukt Phenylhydroxylamin tritt sowohl bei der Reaktion einer Nitrogruppe mit einem Amin, als auch bei der Reaktion zweier Nitrogruppen auf.^{187,135}

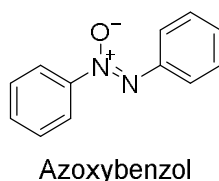


Abbildung 5.59: Struktur des Azoxybenzols.

Aufgrund der potentiellen Eigenschaften zur Isomerisierung der Azofunktion mittels UV Bestrahlung wurden von den azo-POPs und den COPs UV-Vis Messungen angefertigt (Abbildung 5.60). Die Verbreiterung der Signale lässt sich auf die Messung am Festkörper und den polymeren Charakter zurückführen. Dennoch sind zwei Absorptionsmaxima bei allen Netzwerken zu erkennen. Die Absorption bei 360 nm repräsentiert den π - π^* Übergang der Azogruppe in der stabilen trans Konfiguration.¹ Das Maximum bei 470 nm ist dem konjugierten π -System zuzuordnen, welches aus

den kovalent verknüpften Phenylsträngen erzeugt wird. Die deutlich verringerte Signalstärke bei COP3 ist auf die schwarze Farbe des Feststoffes zurückzuführen.

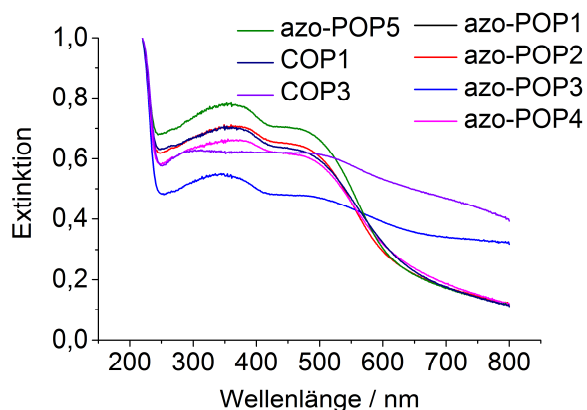


Abbildung 5.60: UV-Vis-Spektren der azo-POP Netzwerke und COPs im Bereich von 220 nm - 800 nm. Die wellenlängenabhängigen Extinktionswerte wurden auf den Extinktionswert bei 220 nm normiert.

Die Untersuchungen der Partikelmorphologie mittels Rasterelektronenmikroskopie sind in Abbildung 5.61 und Abbildung 5.62 dargestellt. Die Aufnahmen der azo-POPs und COPs zeigen, dass keine definierte Struktur, wie z. B. sphärisch oder wurmartige Partikel, auftritt. Allerdings ist auf der großflächigen Partikeloberfläche eine gewisse Rauigkeit zu beobachten.

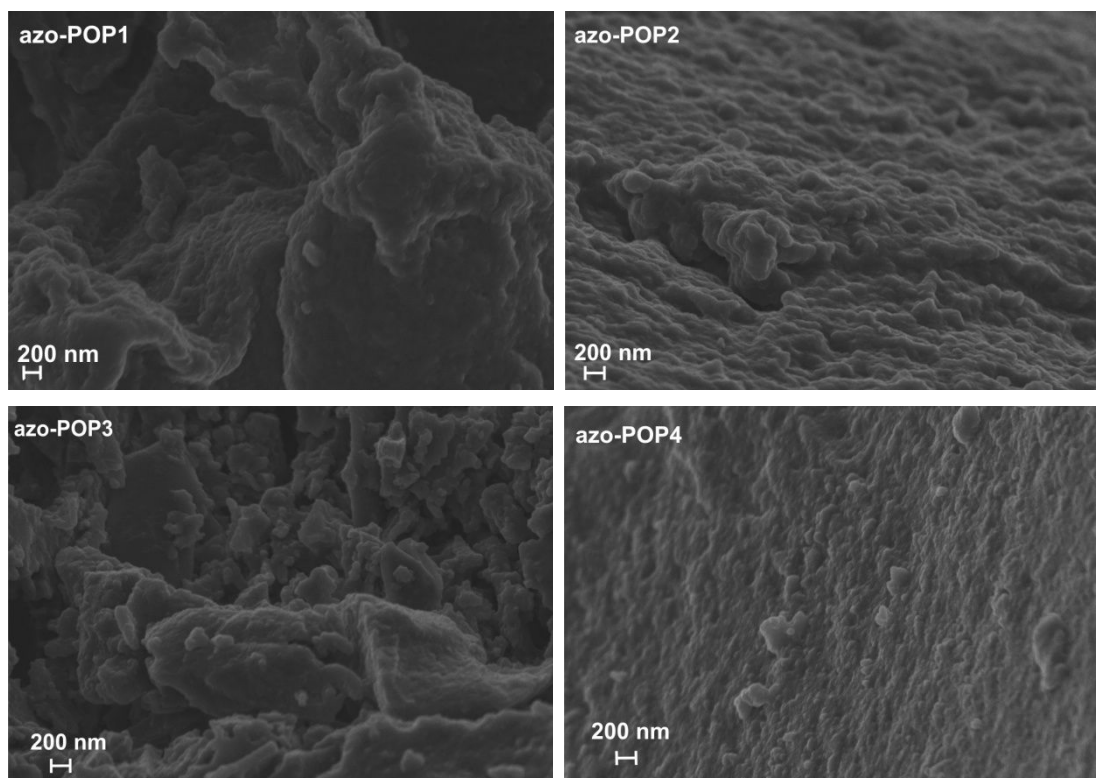


Abbildung 5.61: REM Aufnahmen der azo-POPs 1 - 4.

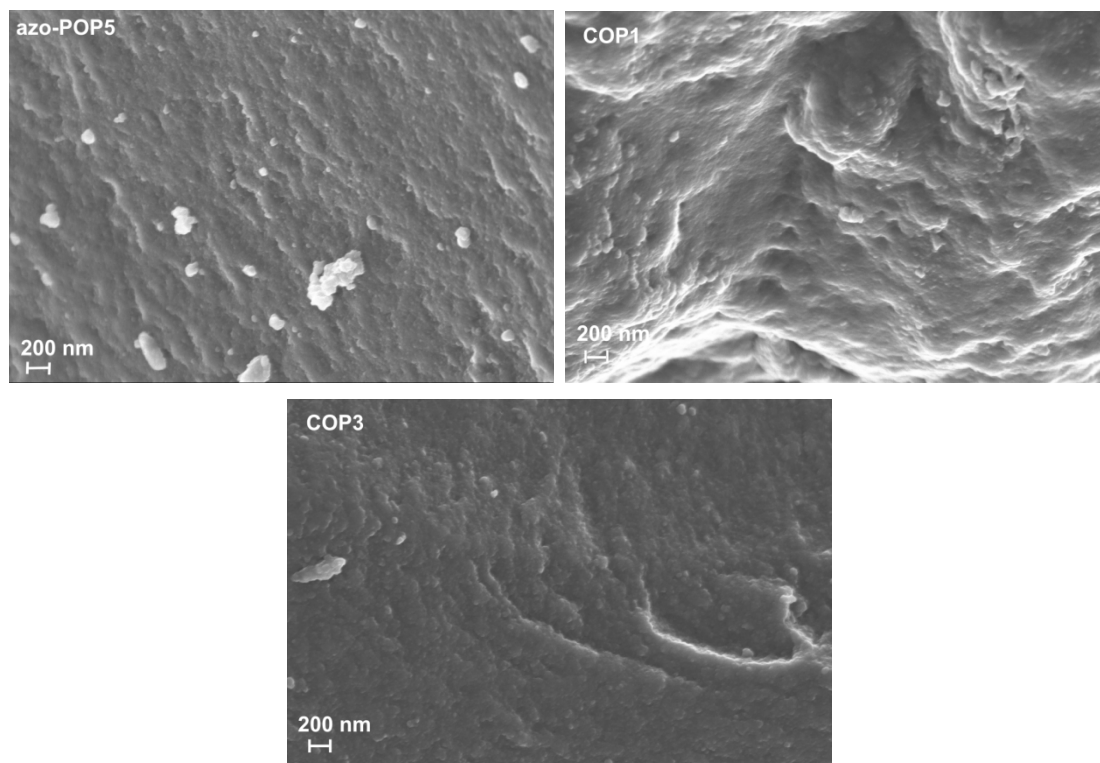


Abbildung 5.62: REM Aufnahmen von azo-POP5 und der COPs.

Die röntgenographischen Untersuchungen zeigen den amorphen Charakter der azo-POPs und COPs (Abbildung 5.63).

Die thermogravimetrischen Analysen der Polymere zeigen ähnliche Zersetzungstemperaturen im Bereich von 410°C bis 442 °C. Daran ist eine gleichwertige strukturelle Stabilität zu erkennen (Abbildung 5.63 und Tabelle 10).

Tabelle 10: Zersetzungstemperaturen der azo-POPs und COPs.

Substanz	Zersetzungstemperatur / °C
azo-POP1	410
azo_POP2	420
azo-POP3	432
azo-POP4	430
azo-POP5	430
COP1	432
COP3	442

Bei azo-POP1 und azo-POP3 ist ein Wasser- oder Lösemittelverlust von 3 Gew.% und bei azo-POP2 ein Wasser- oder Lösemittelverlust von 7 Gew.% zu verzeichnen. Im Gegensatz dazu ist bei azo-POP4 und azo-POP5 kein Massenverlust aufgrund der Verdampfung von Wasser oder Lösemittel zu erkennen. Ein auffälliger Massenverlust

bei COP1 und COP3 von 6 Gew.% bis zu einer Temperatur von 138 °C kann beobachtet werden. Grund hierfür könnte das Lösemittel DMF sein, welches zur Synthese der Netzwerke verwendet wurde und somit noch in den Poren vorliegt. Allerdings kann nicht geklärt werden, warum dieser Effekt nur bei COP1 und COP3 auftritt.

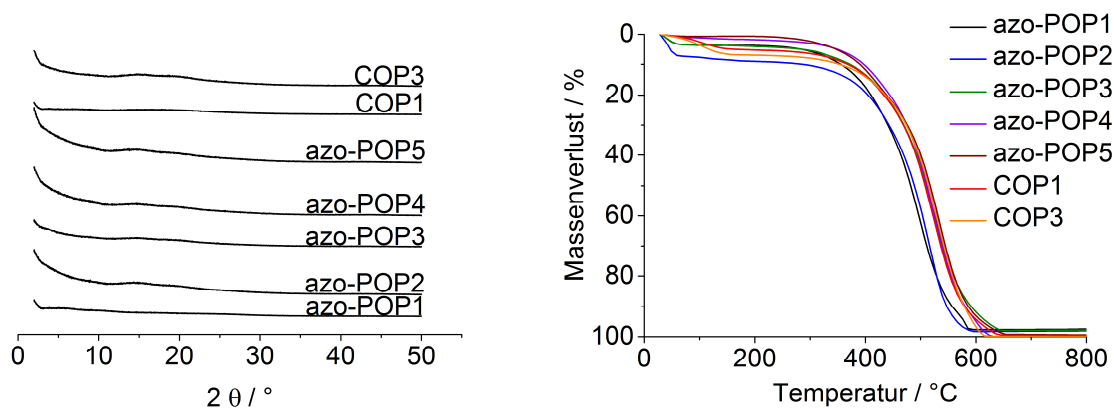


Abbildung 5.63: Röntgendiffraktometrie (links) und thermogravimetrische Analyse (rechts) von azo-POPs und COPs.

5.3.2. Gasadsorptionseigenschaften

Zur Charakterisierung der Oberfläche und Porenanalyse wurden Argonmessungen bei -185,85 °C und CO₂ Messungen bei 0 °C durchgeführt. Alle Isothermen der Argonmessungen zeigen einen Verlauf der dem Typ I nach IUPAC entspricht (Abbildung 5.64). Es ist ein starker Anstieg der Isothermen im mikroporösen Bereich zu erkennen. Ab p/p_0 von ca. 0,3 ist keine oder eine geringe Zunahme des adsorbierten Volumens zu verzeichnen. Dies lässt eine erste Vermutung zu, dass nur wenig bis gar keine Mesoporen vorhanden sind. Im Falle von azo-POP2, azo-POP4 und COP1 ist keine Hysterese zu beobachten. Bei azo-POP1, azo-POP3 und COP3 deutet die Hysterese, welche bis in den Niederdruckbereich reicht, auf schwer zugängliche Poren oder ein flexibles Netzwerk hin. Das Schwellen der Polymere mit zunehmenden Gasdruck ist ebenfalls am Auftreten von Hysteresen bei den Isothermen von CO₂ bei 0 °C zu beobachten (Abbildung 5.65). Besonders ausgeprägt ist dies bei azo-POP3, was in Übereinstimmung mit den Argonisothermen steht. Der Verlauf der Hysterese der Argonisotherme bei azo-POP5 zeigt ein „Knie“ bei einem relativen Druck von 0,4 und ist der Hysterese des Typs H4 zuzuordnen. Dieses Phänomen, welches durch den Kavitationsmechanismus hervorgerufen wird, wurde bereits in Kapitel 5.1.2 beobachtet

und diskutiert. Da dieser Effekt nicht mehr bei Poren kleiner 2 nm auftreten kann, ist davon auszugehen, dass bei azo-POP5 Mesoporen vorliegen.

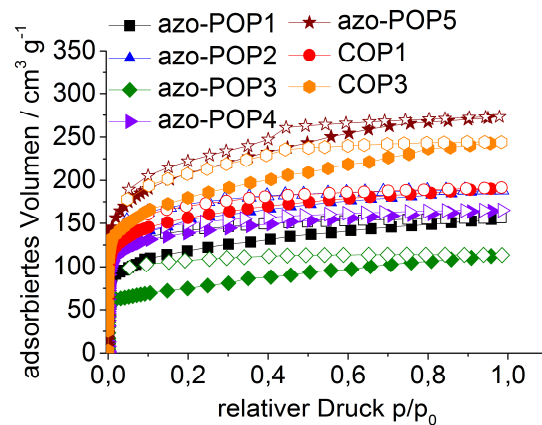


Abbildung 5.64: Adsorptions- (gefüllt) und Desorptions- (leer) Isothermen von Argon bei -185,85 °C der azo-POPs und COPs.

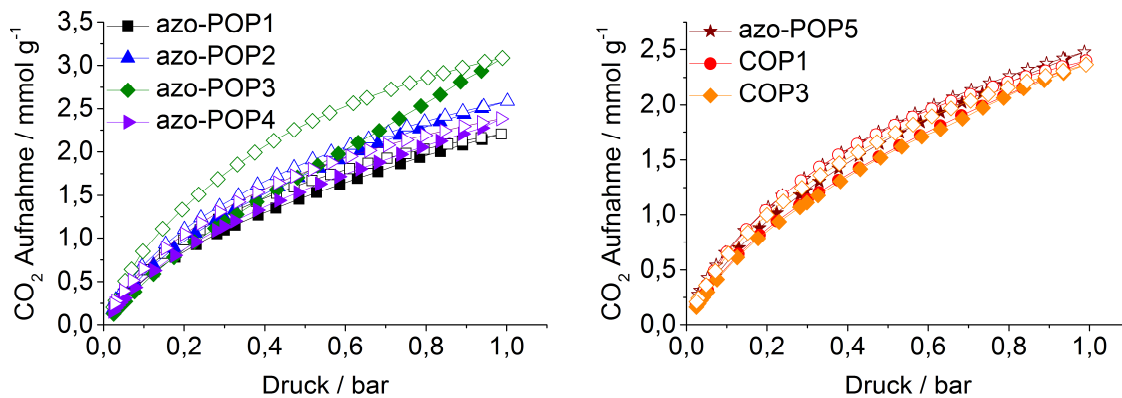


Abbildung 5.65: Adsorptions- (gefüllt) und Desorptions- (leer) Isothermen von CO₂ bei 0 °C der azo-POPs und COPs. Zur besseren Übersicht wurden die Isothermen in zwei Graphen aufgeteilt.

Zur Ermittlung der spezifischen Oberflächen wurde die BET und DFT Methode angewandt (Tabelle 11). Alle Polymere zeigen eine gute BET Oberfläche im Bereich von 440 - 750 m² g⁻¹. Eine Ausnahme dabei bildet das azo-POP3 Netzwerk, welches eine deutlich niedrigere Oberfläche von 274 m² g⁻¹ aufweist. Die Netzwerke azo-POP2 und COP1 besitzen aufgrund der starken strukturellen Ähnlichkeit annähernd gleiche Oberflächen. Erstaunlicherweise zeigt azo-POP5, welches die gleiche Struktur wie COP1 aufweist, eine um 29 % höhere Oberfläche. Begründet werden kann dies durch andere angewandte Synthesebedingungen für azo-POP5. Bei diesem Netzwerk wurde nur ein Edukt mit einer Nitrofunktion eingesetzt. Dadurch verlaufen die Reaktionen zum COP1 und azo-POP5 mit verschiedenen Synthesemechanismen. Es ist daher davon auszugehen, dass die einzelnen Schritte der Mechanismen unterschiedliche Re-

aktionszeiten und Gleichgewichtsbedingungen besitzen. Aufgrund dessen ist es möglich, dass im Falle von azo-POP5 ein höherer Verknüpfungsgrad erreicht wurde.

Bei den literaturbekannten Netzwerken COP1 und COP3 war es möglich, eine Porosität zu erreichen, welche vergleichbar mit den Werten der Veröffentlichung von *Patel et al.*^{1,2} ist. So konnte bei COP1 eine Oberfläche von $581 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Literatur: $635 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und bei COP3 eine Oberfläche von $670 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Literatur: $493 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) erzielt werden.

Die Oberflächen, kalkuliert aus der DFT Methode, stimmen mit den BET Oberflächen überein.

Tabelle 11: Spezifische Oberflächen und Porenvolumina der azo-POPs und COPs ermittelt aus den Argonisothermen bei $-185,85 \text{ }^\circ\text{C}$ und CO_2 Isothermen bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Probe	$\text{SA}_{\text{Ar, BET}} / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$\text{SA}_{\text{Ar, DFT}}^{\text{a}} / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$\text{SA}_{\text{CO}_2, \text{DFT}}^{\text{b}} / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$\text{V}_{\text{Ar, tot, DFT}} / \text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$\text{V}_{\text{Ar, mic, DFT}}^{\text{c}} / \text{V}_{\text{Ar, tot, DFT}}$	$\text{V}_{\text{CO}_2, \text{tot, DFT}}^{\text{d}} / \text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
azo-POP1	443	412	489	0,19	0,75	0,15
azo-POP2	555	546	610	0,23	0,83	0,20
azo-POP3	274	264	721	0,14	0,62	0,26
azo-POP4	527	536	545	0,20	0,86	0,18
azo-POP5	748	749	576	0,34	0,75	0,18
COP1	581	578	507	0,30	0,72	0,15
COP3	670	643	607	0,24	0,83	0,20

^adie verwendeten Kernels zur DFT Auswertung sind in Tabelle 14 (Kapitel 7.1.1) aufgelistet, CO_2 Isotherme bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$, NLDT, kohlenstoffbasiertes Material, schlitzartige Poren; ^cPorenvolumen für Poren mit einem Durchmesser kleiner 2 nm , errechnet aus den Argonisothermen bei $-185,85 \text{ }^\circ\text{C}$ mit dem QSDFT Model; ^dTotales Porenvolumen für Poren kleiner 1 nm .

Die Oberflächen aus den CO_2 Isothermen bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ergeben für azo-POP1, azo-POP2, azo-POP4, COP1 und COP3 vergleichbare Werte mit den errechneten Oberflächen aus den Argonisothermen und zeigen im Rahmen des Fehlers nur geringe Abweichungen. Nur im Falle von azo-POP3 und azo-POP5 sind Unterschiede in den Oberflächen aus den CO_2 und den Argonisothermen zu erkennen. So weist azo-POP3, im Vergleich zur BET-Argonoberfläche, eine um einen Faktor 2,6 fach größere CO_2 Oberfläche auf. Dies deutet auf die Anwesenheit von Ultramikroporen hin, welche für Argon unzugänglich sind. Im Gegensatz hierzu zeigt azo-POP5 eine um 30 % geringere CO_2 Oberfläche zur BET-Argonoberfläche. Dies deutet darauf hin, dass bei azo-POP5 Poren vorliegen, welche eine gleichwertige Zugänglichkeit für Argon und CO_2 besitzen. Der Unterschied in den Oberflächen liegt somit nicht in der Natur der Poren im Netzwerk, sondern ist mit den verschiedenen Eigenschaften und Mess-temperaturen der verwendeten Gase zu begründen.

Um eine genauere Porencharakterisierung der einzelnen Netzwerke durchführen zu können, wurde sowohl aus der Argon-, als auch aus den CO₂ Isothermen die Porengrößenverteilung bestimmt. In Abbildung 5.66 und Abbildung 5.67 ist zu erkennen, dass der Hauptanteil der Poren unter 1 nm liegt. Bei der Betrachtung des kumulativen Porenvolumens (Abbildung 5.66) ist ein Anstieg bis zu einer Porengröße von 3 - 4 nm zu beobachten. Bei Porendurchmessern über 4 nm ist ein asymptotischer Verlauf des kumulativen Porenvolumens zu verzeichnen. Damit besitzen die Netzwerke ausschließlich Mikroporen oder sehr kleine Mesoporen. Eine Ausnahme bildet das azo-POP3. Hier ist der Anstieg des kumulativen Porenvolumens bis zu einer Porengröße von 6 nm zu erkennen. Dadurch sind im Vergleich mit den anderen Netzwerken größere Poren vorhanden, wodurch die deutlich geringere spezifische Argonoberfläche erklärt werden kann.

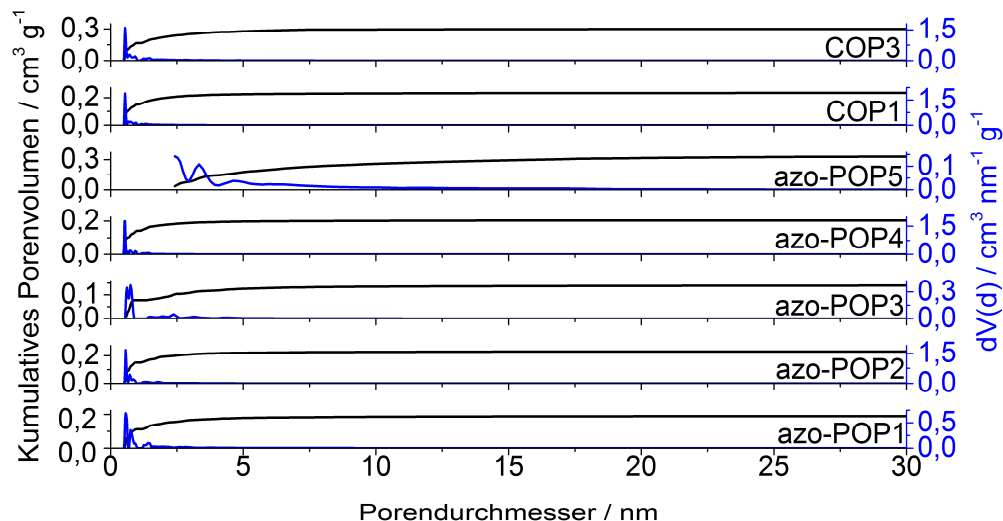


Abbildung 5.66: Porengrößenverteilung (blau) und kumulatives Porenvolumen (schwarz) aus den Argonisothermen bei -185,85 °C der azo-POPs und COPs

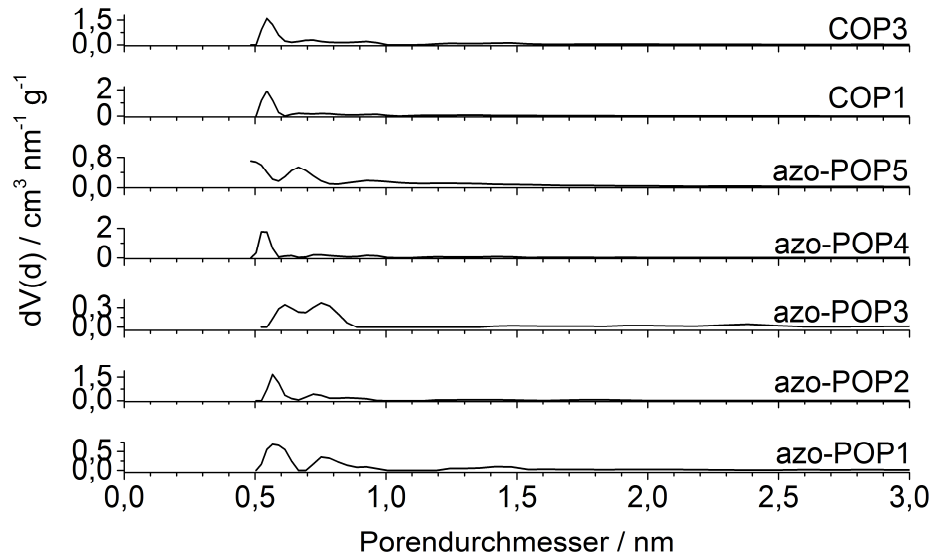


Abbildung 5.67: Porengrößenverteilung im Bereich 0-3 nm für azo-POPs und COPs.

Die Porengrößenverteilung aus den CO₂ Isothermen bei 0 °C lässt auf Ultramikroporen schließen (Abbildung 5.68). Hierbei liegt der Hauptteil der Poren bei ca. 0,5 nm und 0,8 nm. Auffällig ist, dass bei allen Netzwerken trotz einer unterschiedlichen Porenverteilung aus den Argonisothermen eine ähnliche Porengrößenverteilung aus den CO₂ Isothermen zu beobachten ist.

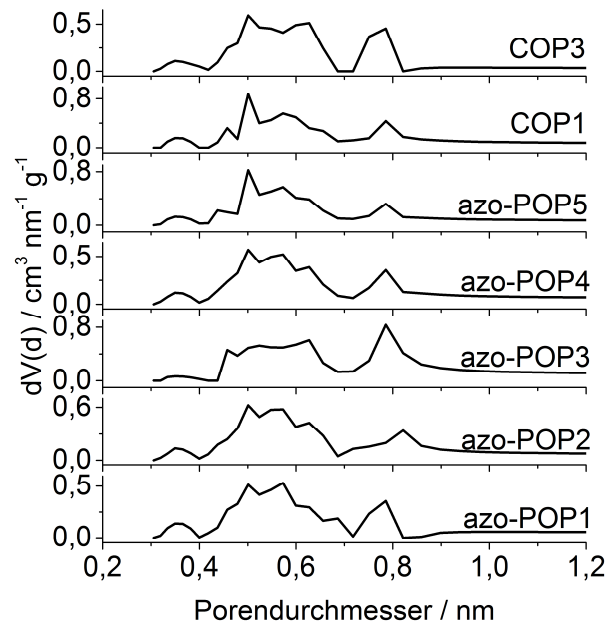


Abbildung 5.68: Porengrößenverteilung aus den CO₂ Isothermen bei 0 °C der azo-POPs und COPs.

Das Mikroporenvolumen im Vergleich zum totalen Porenvolumen (Tabelle 11) zeigt, dass mit 86 % das Netzwerk azo-POP4 den größten Anteil an Mikroporen besitzt.

Ebenfalls kann bei azo-POP2 und COP3 ein vergleichbar hoher Beitrag (83 %) von Poren unter 2 nm Durchmesser beobachtet werden. Bei azo-POP1, azo-POP5 und COP1 liegt der Mikroporenanteil im gesamten Porenbereich bei 72 -75 %. Der kleinste Wert ist azo-POP3 zuzuordnen. Dennoch kann dem Netzwerk mit einem Wert von 62 % ein überwiegend mikroporöses Porennetzwerk zugesprochen werden.

5.3.3. Gasspeicherung und Selektivität

Die Netzwerke wurden analog Kapitel 5.1.3 hinsichtlich ihrer selektiven Eigenschaften untersucht. Azo-POP3 zeigt mit $3,09 \text{ mmol g}^{-1}$ die höchste CO_2 Aufnahmekapazität der untersuchten Polymere. Aufgrund der größten CO_2 Oberfläche aller Netzwerke entspricht dieser Wert den Erwartungen. Azo-POP2, azo-POP4, azo-POP5, COP1 und COP3 zeigen vergleichbare Aufnahmekapazitäten in einem Bereich von $2,59 - 2,37 \text{ mmol g}^{-1}$ (Tabelle 12, Abbildung 5.69 - Abbildung 5.71). Durch die im Vergleich zu den anderen Netzwerken kleinste CO_2 Oberfläche ergibt sich für azo-POP1 der geringste Wert von $2,20 \text{ mmol g}^{-1}$ (Tabelle 12, Abbildung 5.70, Abbildung 5.71). Die strukturell gleichen Netzwerke azo-POP5 und COP1 zeigen erwartungsgemäß vergleichbare CO_2 Aufnahmen, wobei bei azo-POP2 ein leicht höherer Wert erreicht wurde. Dies ist allerdings auf die größere CO_2 Oberfläche und damit eine höhere Anzahl an zugänglichen Adsorptionsstellen für das Gas zurückzuführen. Der Vergleich von azo-POP1 und azo-POP4 zeigt nur einen geringfügigen Unterschied in den Aufnahmekapazitäten. Daraus lässt sich schließen, dass die Substitution von Triazin durch einen Phenylring und dem damit verbundenen höheren Anteil an basischen Gruppen keinen Einfluss auf das CO_2 Adsorptionsverhalten der Netzwerke hat. Der sogar leicht höhere Wert der CO_2 Aufnahme von azo-POP4 ist auf den höheren sterischen Anspruch in der 1,3,5-Tris(aminophenyl)benzol Einheit zurückzuführen (Abbildung 5.51). Dadurch ist es möglich, mehr freies Volumen zu erzeugen und somit mehr Raum für die Gasaufnahme (z. B. CO_2) zu schaffen.

Aufgrund der strukturellen Übereinstimmung und gleichwertigen Oberflächenwerte der hier synthetisierten COPs im Vergleich mit den aus der Literatur bekannten Daten wird ebenso eine Vergleichbarkeit der CO_2 Aufnahmekapazitäten angenommen. Mit einer CO_2 Aufnahme von $2,40 \text{ mmol g}^{-1}$ (25°C) und $1,54 \text{ mmol g}^{-1}$ (0°C) von COP1 sind diese Werte annähernd identisch mit den erreichten Kapazitäten aus der Literatur ($2,44 \text{ mmol g}^{-1}$ und $1,48 \text{ mmol g}^{-1}$). Desweiteren konnten bei COP3 (Tabelle 12) im Vergleich zur Literatur ($1,93 \text{ mmol g}^{-1}$ und $1,22 \text{ mmol g}^{-1}$) minimal höhere CO_2 Aufnahmen erzielt werden. Die damit bestätigte erfolgreiche Reproduktion der COPs er-

möglicht die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten azo-POPs direkt mit COPs hinsichtlich ihrer Selektivitätseigenschaften zu vergleichen (siehe Kapitel 6).

Tabelle 12: CO₂, N₂ und CH₄ Aufnahme der azo-POPs und COPs und deren Adsorptionswärme.

Probe	CO ₂ Aufnahme ^a / mmol g ⁻¹			Q _{st} ^b / kJ mol ⁻¹	N ₂ Aufnahme ^a / mmol g ⁻¹	CH ₄ Aufnahme ^a / mmol g ⁻¹	
	0 °C	25 °C	40 °C			0 °C	25 °C
azo-POP1	2,20	1,48	1,16	28	0,10	0,54	0,30
azo-POP2	2,59	1,68	1,30	29	0,10	0,63	0,35
azo-POP3	3,09	2,05	1,60	26	0,09	0,66	0,31
azo-POP4	2,39	1,52	1,13	28	0,10	0,58	0,30
azo-POP5	2,48	1,60	1,19	28	0,12	0,69	0,41
COP1	2,40	1,54	1,40	29	0,10	0,59	0,34
COP3	2,37	1,42	1,23	28	0,09	0,66	0,38

^a bei 1 bar, ^b aus den CO₂ Isothermen bei 0 °C, 25 °C und 40 °C.

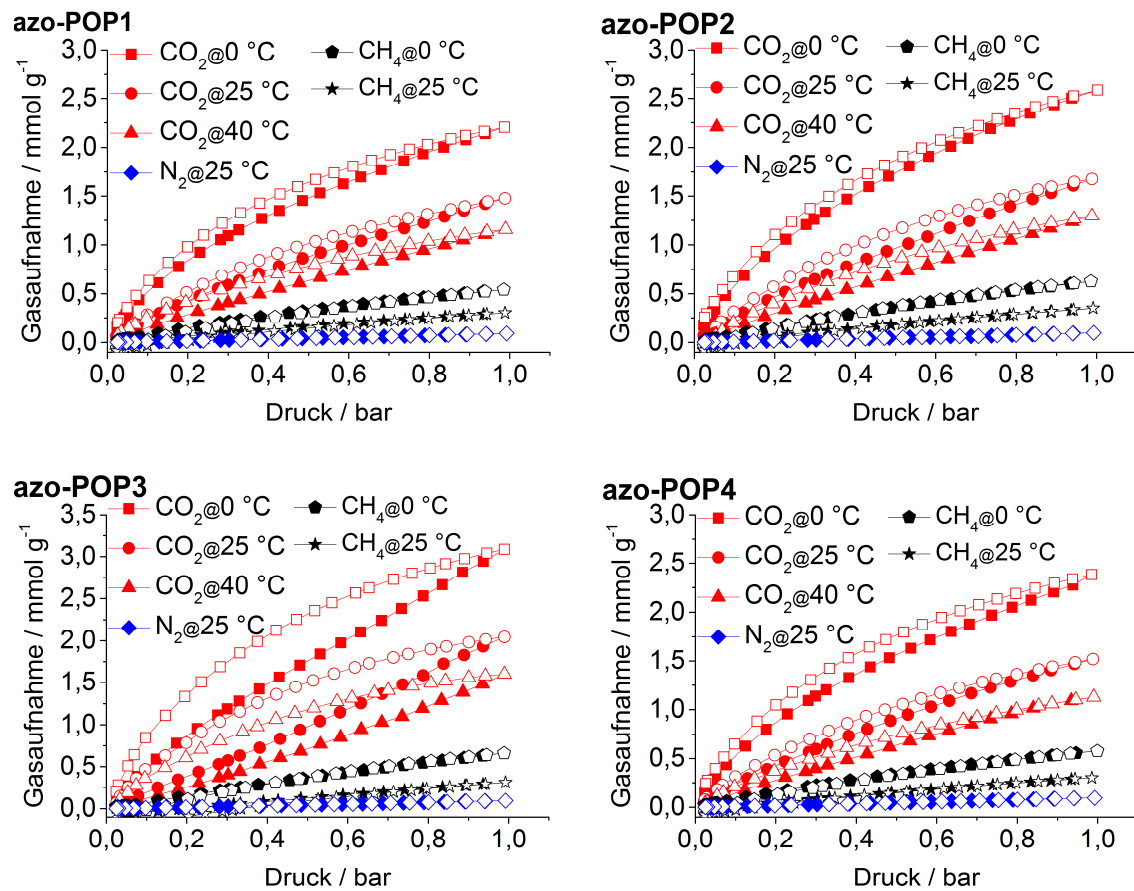


Abbildung 5.69: CO₂, CH₄ und N₂ Adsorptions-(gefüllte Symbole) und Desorptions-(leere Symbole) Isothermen bei verschiedenen Temperaturen der azo-POPs und COPs.

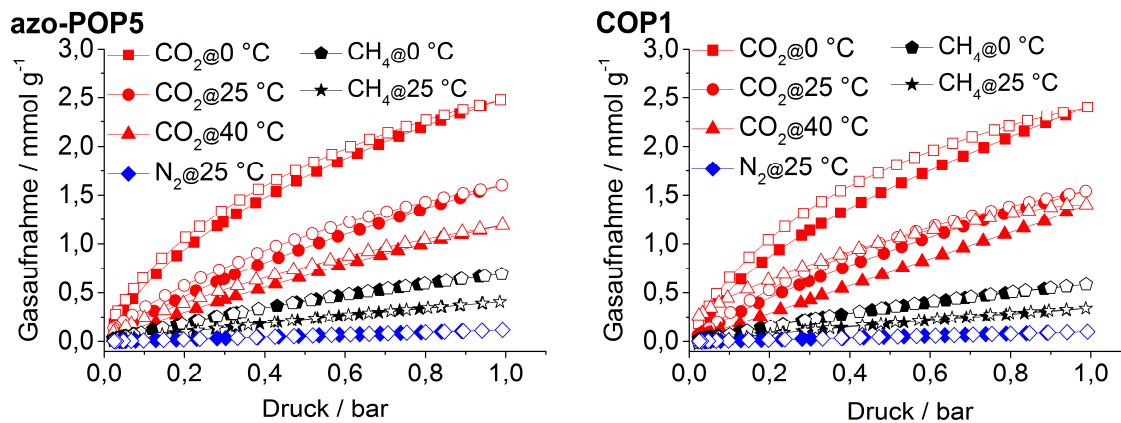


Abbildung 5.70.: CO₂, CH₄ und N₂ Adsorptions-(gefüllte Symbole) und Desorptions-(leere Symbole) Isothermen bei verschiedenen Temperaturen der azo-POPs und COPs.

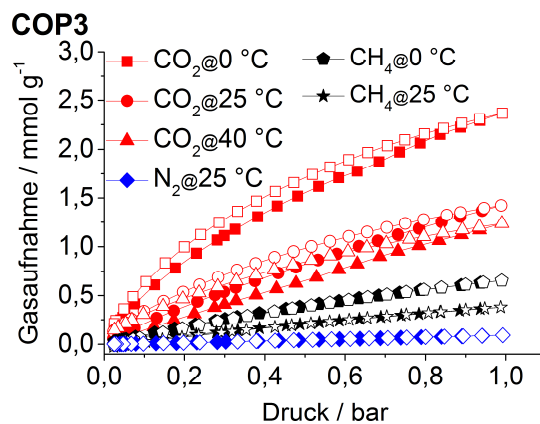


Abbildung 5.71.: CO₂, CH₄ und N₂ Adsorptions-(gefüllte Symbole) und Desorptions-(leere Symbole) Isothermen bei verschiedenen Temperaturen der azo-POPs und COPs.

Die isothermen Adsorptionswärmen Q_{st} liegen bei allen Netzwerken in einem Bereich von 26 - 29 kJ mol⁻¹ und zeigen somit annähernd vergleichbare Werte (Abbildung 5.72 und Tabelle 12). Ebenfalls zeigen alle Polymere einen ähnlichen Verlauf der Adsorptionswärme bei steigender CO₂ Aufnahme. Dies kann dadurch erklärt werden, dass alle Netzwerke im Mikroporenbereich (>2 nm) und vor allem im Ultramikroporenbereich eine annähernd vergleichbare Porengrößenverteilung aufzeigen. Da CO₂ bei Drücken unter 1 bar besonders in kleinen Poren adsorbiert wird, ist aufgrund der in diesem Bereich auftretenden gleichartigen Porenstruktur ein vergleichbares Adsorptionsverhalten zu erwarten.

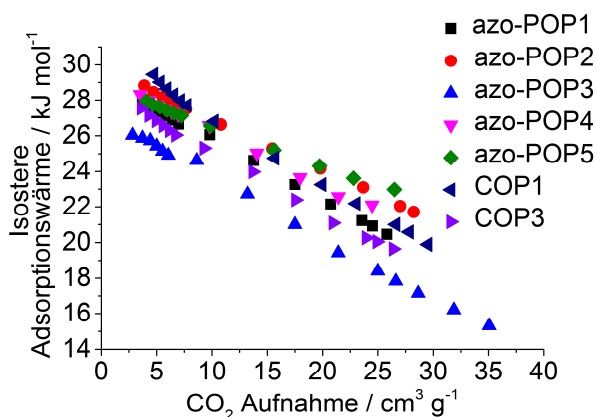


Abbildung 5.72: Isostere Adsorptionswärme der azo-POPs und COPs.

Die Separationseigenschaften der Netzwerke wurden hinsichtlich ihrer CO_2/N_2 und CO_2/CH_4 Selektivität untersucht. Dazu wurden Auswertemethoden analog zu Kapitel 5.1.3 angewandt. Die Selektivitäten bei einem Druck von 1 bar von CO_2/N_2 und CO_2/CH_4 Mischungen sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Im Falle der CO_2/N_2 Mischung zeigen alle Polymere annähernd gleiche Selektivitätswerte in einem Bereich von 22 - 26. Dabei ist allerdings auffällig, dass trotz der höchsten Aufnahmekapazität von CO_2 bei azo-POP3 der geringste Wert erzielt wird. Des Weiteren zeigt der Vergleich von azo-POP1 und azo-POP4, dass diese keine nennenswerten Unterschiede aufweisen. Dies deutet darauf hin, dass in dieser Klasse der porösen Netzwerke die zusätzliche Einführung von basischen Gruppen (hier durch eine Triazineinheit) keinen signifikanten Einfluss auf die Adsorptionseigenschaften und Separationseigenschaften hat. Die ermittelten Werte aus der Henry-Methode zeigen mit den IAST Werten eine gute Übereinstimmung (Tabelle 13).

Tabelle 13: Selektivitäten von CO_2/N_2 und CO_2/CH_4 der azo-POPs und COPs bei verschiedenen Temperaturen.

Probe	Selektivität CO_2/N_2 bei 25 °C		Selektivität CO_2/CH_4 bei 0 °C			Selektivität CO_2/CH_4 bei 25 °C		
	IAST	Henry	IAST		Henry	IAST		Henry
Verhältnis	0,15/0,85		0,05/0,95	0,5/0,5		0,05/0,95	0,5/0,5	
azo-POP1	26	30	11	5	8	8	5	-
azo-POP2	26	26	10	5	9	8	5	-
azo-POP3	22	19	8	5	12	7	7	-
azo-POP4	23	24	10	5	7	7	6	-
azo-POP5	22	25	9	4	9	4	2	6
COP1	25	28	10	5	7	7	5	9
COP3	23	33	9	4	6	6	4	6

Die mittels IAST bestimmten CO_2/CH_4 Selektivitäten ergeben für eine simulierte Mischung von 05/95 bei einer Temperatur von 0 °C Werte von 8 - 11 und bei 25 °C Werte von 6 - 8 (Tabelle 13). Damit zeigt sich eine Abnahme der Selektivität mit steigender Temperatur. Die Auswertungen einer 50/50 Mischung ergeben bei allen Polymeren deutlich niedrigere Selektivitätswerte. So konnten bei 0 °C Faktoren von 4 - 5 und bei 25 °C von 2 - 7 erreicht werden. Der Vergleich der 05/95 zur 50/50 Mischung zeigt, dass die Selektivitätsfaktoren einer Biogasmischung (50/50), sowohl bei 0 °C als auch bei 25 °C teilweise identische Werte aufweisen, während für eine 05/95 Mischung die Werte mit höherer Temperatur sinken. Damit ist das Selektivitätsverhalten bei einer 05/95 Mischung deutlich stärker von der Temperatur abhängig, als dies für eine simulierte Biogasmischung der Fall ist.

Der Vergleich der IAST Werte mit den Faktoren aus der Henry Methode zeigt, dass diese bei beiden Temperaturen besser mit den 05/95 Mischungen übereinstimmen. Die Auswertungen mittels der Henry Methode konnten im Falle von azo-POP1, azo-POP2, azo-POP3 und azo-POP4 nicht durchgeführt werden, da besonders im Niederdruckbereich invalide Punkte erzeugt wurden. Somit ist eine aussagekräftige Auswertung mit der Henry Methode bei diesen Polymeren nicht möglich.

In Abbildung 5.73 - Abbildung 5.83 ist der Verlauf der Selektivität in Abhängigkeit des Druckes aufgetragen. Der Selektivitätsfaktor bei einer CO_2/N_2 Mischung sinkt bei allen Polymeren mit steigendem Druck. Eine Ausnahme bildet dabei azo-POP3, da hier ein leichter Anstieg der Selektivität zu beobachten ist. Allerdings ist diese Zunahme im Druckbereich von 0 - 1 bar nur um max. 0,03 Selektivitätspunkte zu verzeichnen. Daher kann aufgrund des geringen Unterschiedes zwischen den einzelnen Mischungen bei azo-POP3 von einem annähernd konstanten Verhalten der Selektivität mit steigendem Druck gesprochen werden. Das abweichende Verhalten des Selektivitätsverlaufes bei einer CO_2/N_2 Mischung von azo-POP3 ist durch die deutlich höhere CO_2 Oberfläche und des daraus resultierenden hohen Porenvolumens im Vergleich zu den anderen Netzwerken zu erklären. Dadurch stehen den zu adsorbierenden Gasen mehr zugängliche Adsorptionsplätze zur Verfügung, welche auch mit steigendem Druck nicht ausreichend besetzt werden können. Damit stehen auch bei einem Druck von 1 bar noch genügend Adsorptionsplätze zur Verfügung. Der sehr leichte Anstieg des Selektivitätsverlaufes kann durch das Vorhandensein von sehr kleinen Poren, welche nur von CO_2 passiert werden können, erklärt werden. Durch die hohe Anzahl an zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätzen werden diese nicht ausreichend von CO_2 besetzt und ein Anstieg der Selektivität auch bei höheren Drücken ist die Folge.

Allerdings ist dieses Phänomen aufgrund des leichten Anstieges nur sehr schwach ausgeprägt.

Das Selektivitätsverhalten bei einer CO_2/CH_4 Mischung zeigt, unabhängig von der Temperatur, bei allen Polymeren einen gleichwertigen Verlauf. So ist bei einem sehr geringen Anteil von CO_2 in der simulierten Mischung (05/95) ein Anstieg des Selektivitätsfaktors mit steigendem Druck zu beobachten. Mit steigendem CO_2 Gehalt von Kohlenstoffdioxid in der simulierten Mischung erfolgt eine Verringerung der Selektivität bei steigendem Druck. Dieses Phänomen wurde bereits in Kapitel 5.1.3 beobachtet und ausführlich erläutert.

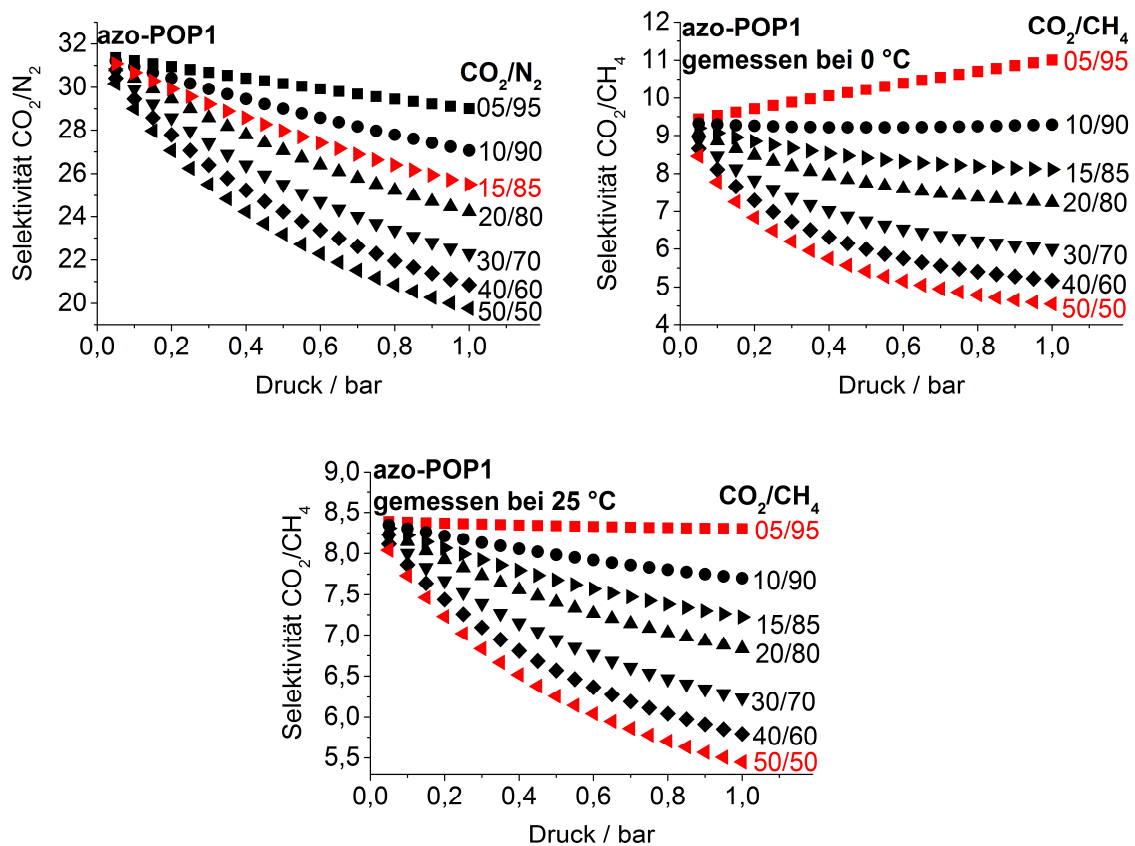
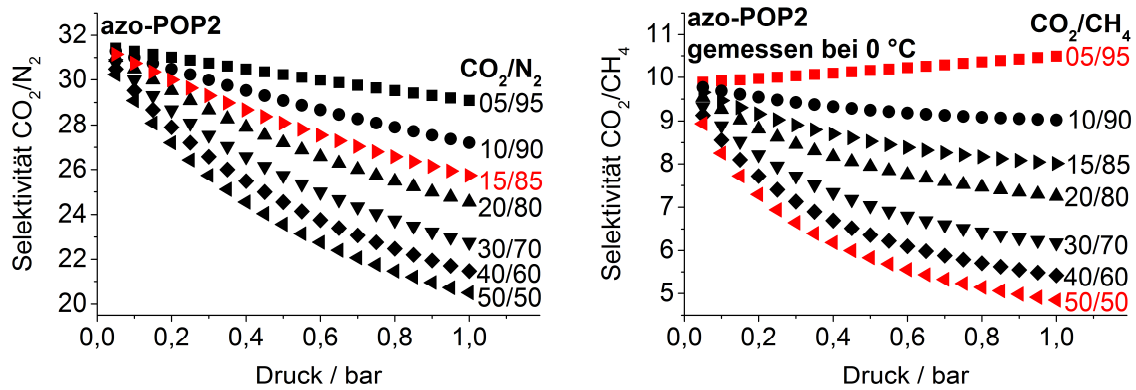


Abbildung 5.73: IAST Selektivitäten von CO_2/N_2 (oben links) und CO_2/CH_4 bei 0 °C (oben rechts) und 25 °C (unten) von azo-POP1.



5.74: IAST Selektivitäten von CO_2/N_2 (links) und CO_2/CH_4 bei 0 °C (rechts) azo-POP2.

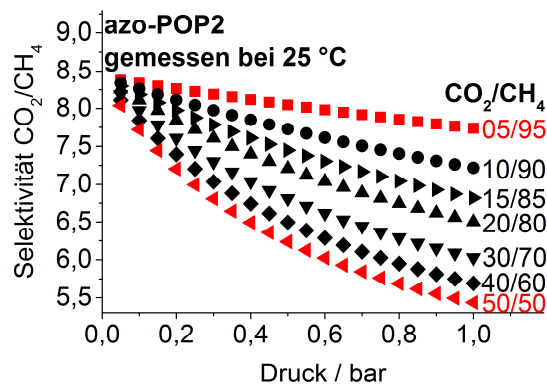


Abbildung 5.75: IAST Selektivitäten von 25 °C von azo-POP2.

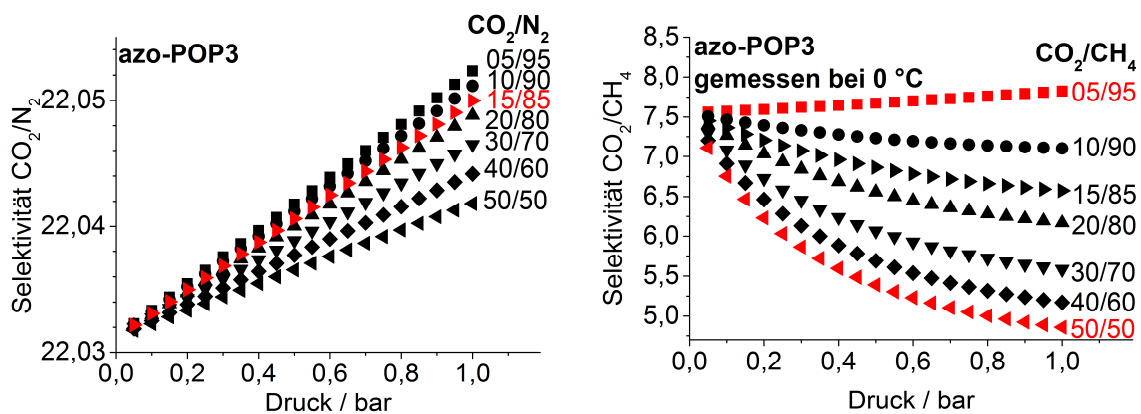


Abbildung 5.76: IAST Selektivitäten von CO_2/N_2 (links) und CO_2/CH_4 bei 0 °C (rechts) von azo-POP3.

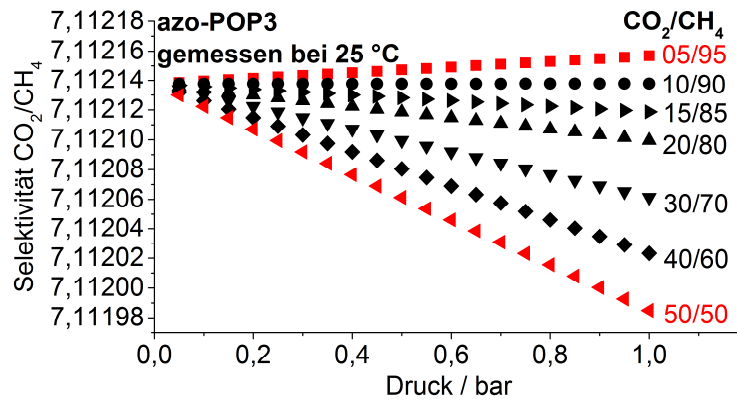


Abbildung 5.77: IAST Selektivitäten CO_2/CH_4 bei 25 °C von azo-POP3.

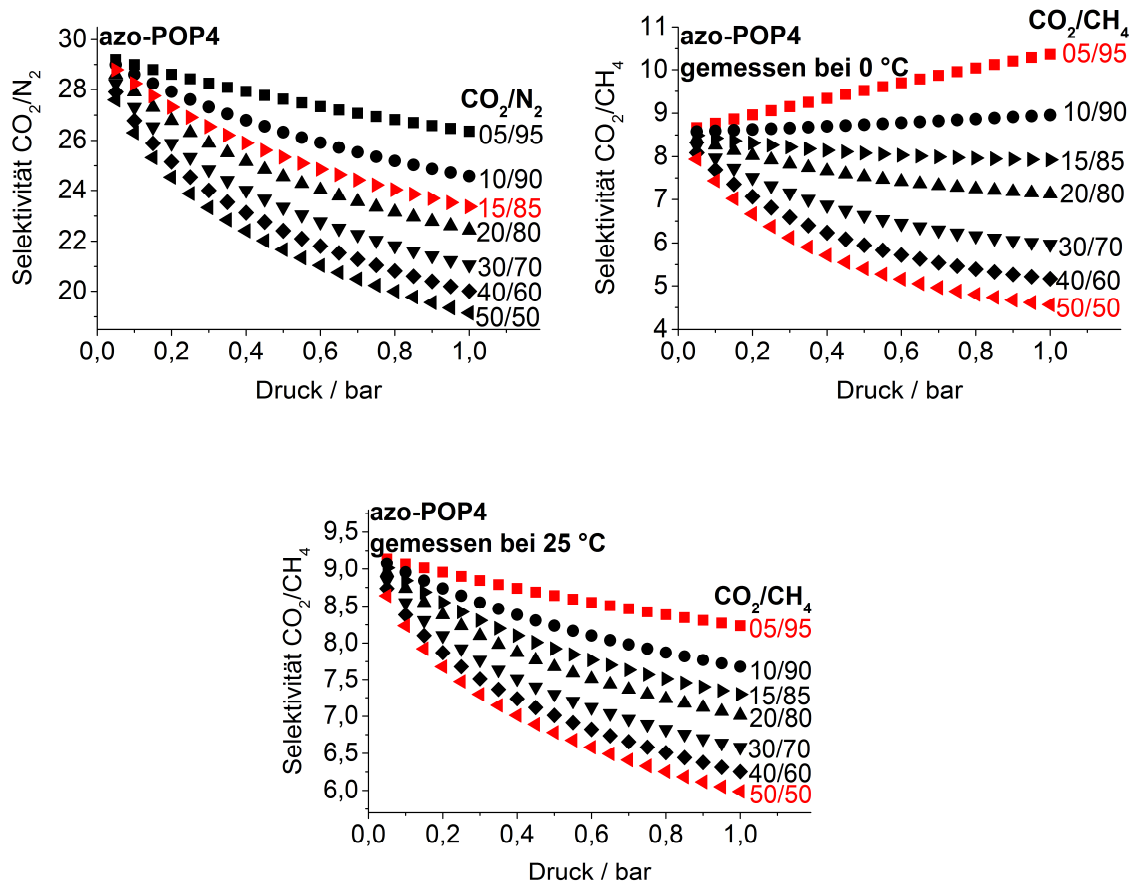
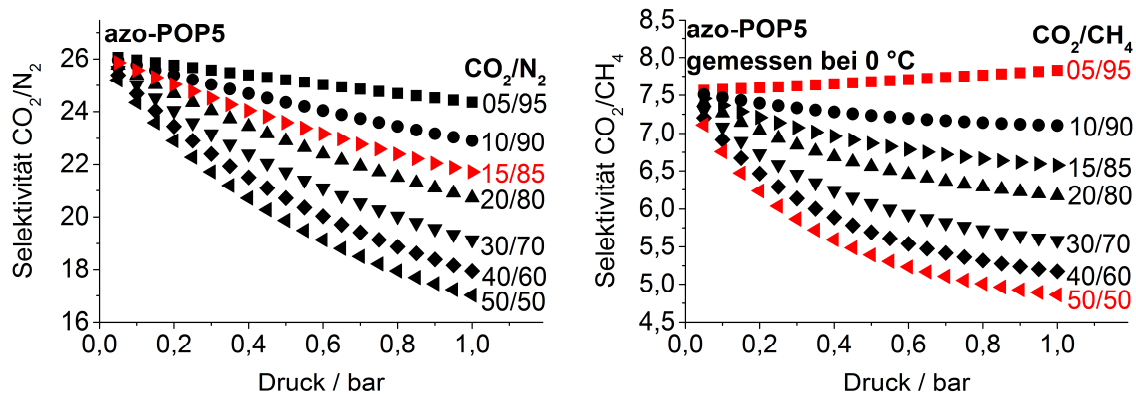


Abbildung 5.78: IAST Selektivitäten von CO_2/N_2 (oben links) und CO_2/CH_4 bei 0 °C (oben rechts) und 25 °C (unten) von azo-POP4.



5.79: IAST Selektivitäten von CO_2/N_2 (links) und CO_2/CH_4 bei 0 °C (rechts) von azo-POP5.

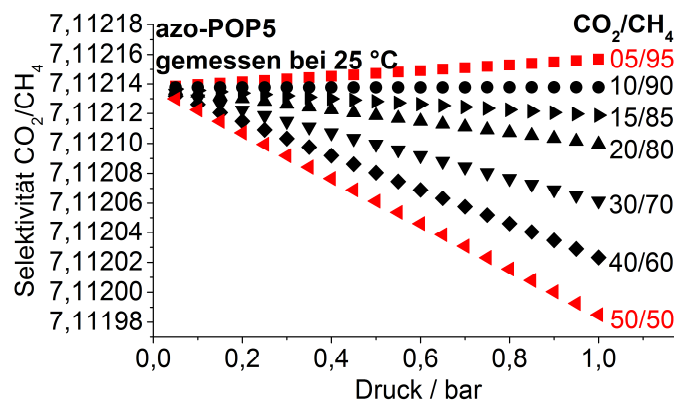


Abbildung 5.80: IAST Selektivitäten 25 °C von azo-POP5.

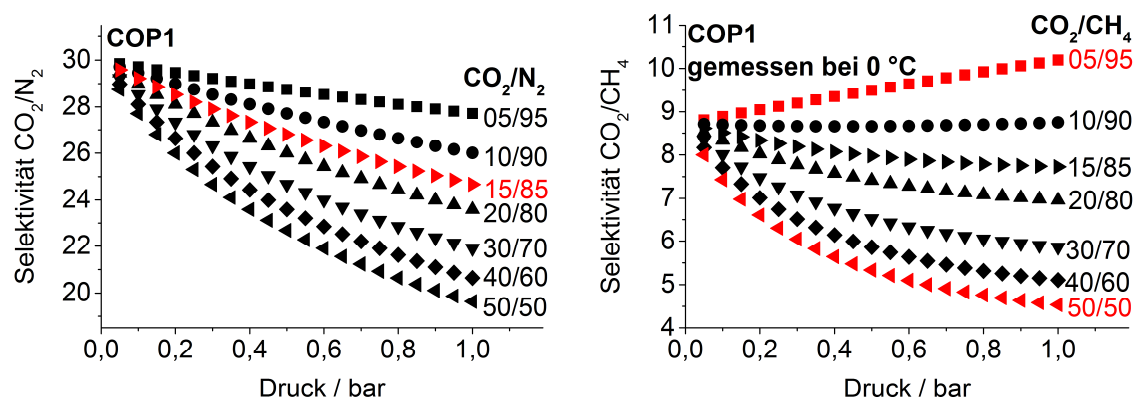


Abbildung 5.81: IAST Selektivitäten von CO_2/N_2 (links) und CO_2/CH_4 bei 0 °C (rechts) COP1.

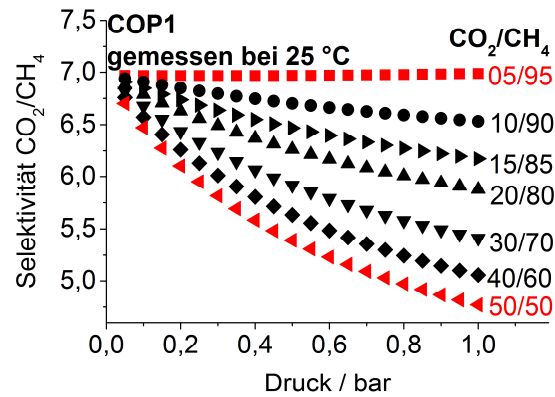


Abbildung 5.82: IAST Selektivitäten von CO_2/CH_4 bei 25 °C von COP1.

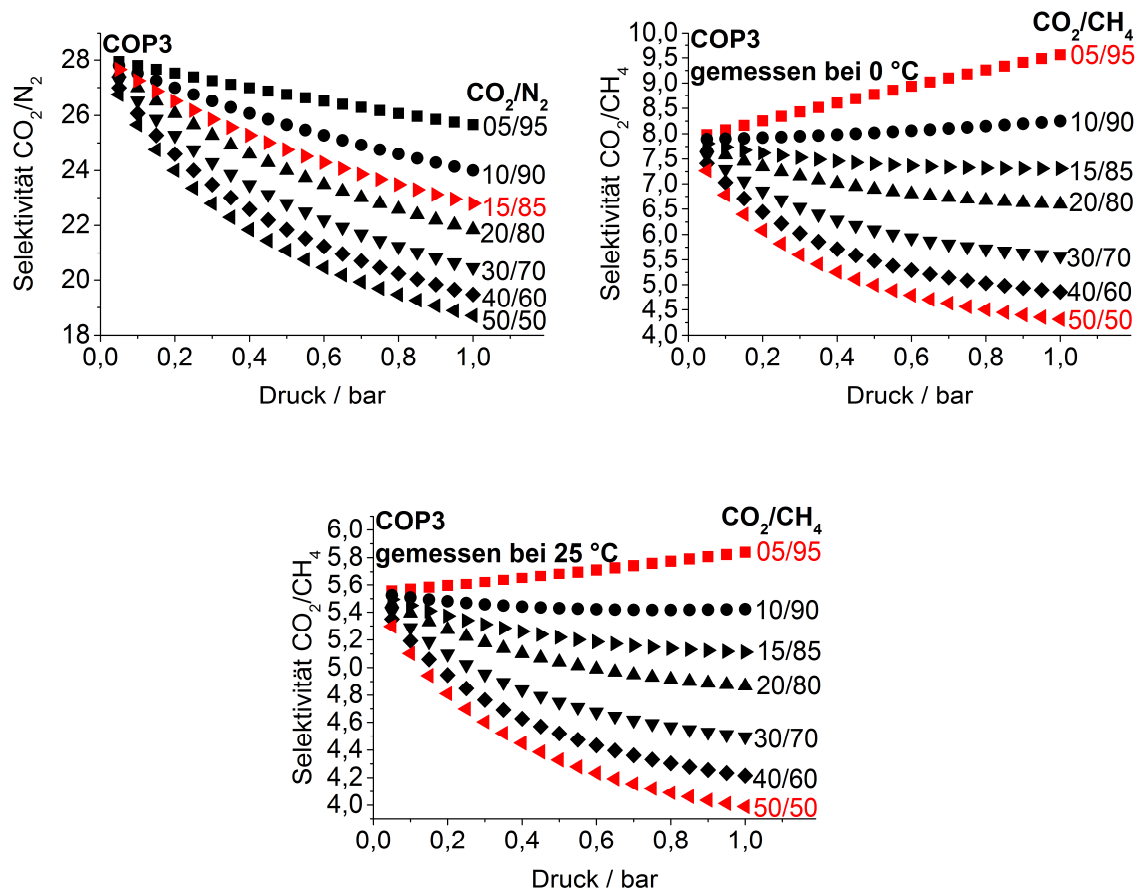


Abbildung 5.83: IAST Selektivitäten von CO_2/N_2 (oben links) und CO_2/CH_4 bei 0 °C (oben rechts) und 25 °C (unten) von COP3.

Kapitel 6

Vergleichende Diskussion

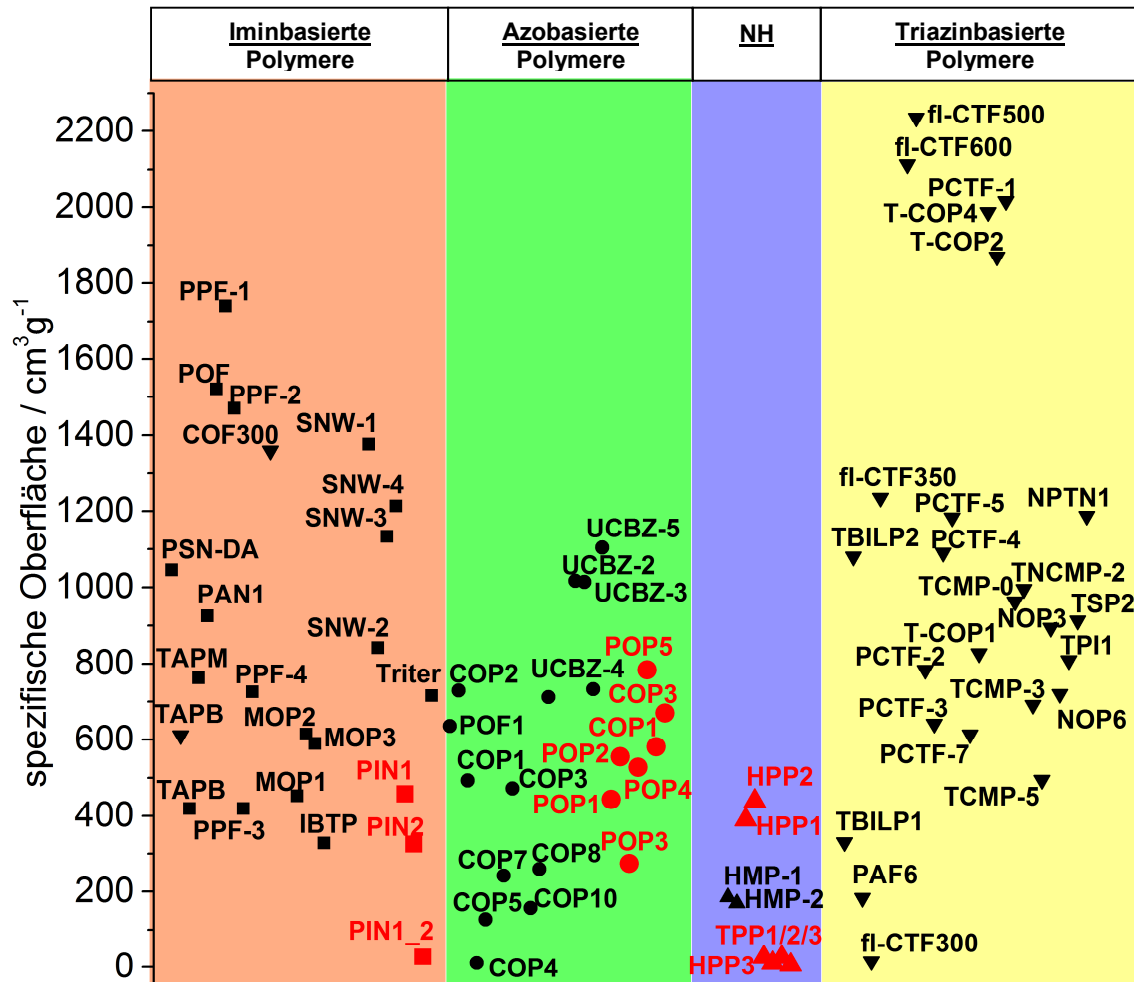
Die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Ergebnisse werden im Folgenden zusammenhängend und im Vergleich mit Literaturdaten diskutiert. Dabei wurden aus der Vielzahl der veröffentlichten Systeme strukturähnliche Polymere zum Vergleich mit den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Netzwerken herangezogen. Die porösen Systeme werden besonders in Hinblick ihrer Anwendbarkeit auf ihre spezifische Oberfläche (Abbildung 6.1), CO₂/N₂ Selektivität (Abbildung 6.3) und CO₂/CH₄ Selektivität (Abbildung 6.4) gegenübergestellt.

Bei der Betrachtung der spezifischen Oberfläche der Isothermen (Abbildung 6.1) zeigt sich, dass die Werte aller in dieser Arbeit synthetisierten Polymere in einem ähnlichen Bereich liegen. Ausnahmen bilden dabei natürlich die wenig porösen Systeme mit einer Oberfläche unter 10 m² g⁻¹. Dennoch muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass diese Polymere ein ultramikroporöses Netzwerk besitzen und daher eine hohe CO₂ Oberfläche aufweisen. Beim Vergleich aller hier dargestellten Netzwerke erweist sich die Klasse der azo-Polymere als die Art der Systeme, welche die höchsten Oberflächen erreichen. Allerdings ist zu bemerken, dass kein Netzwerk dieser Arbeit eine Oberfläche von 1000 m² g⁻¹ überschreitet.

Die Gegenüberstellung von PIN1, PIN2 und PIN1_2 mit bekannten iminbasierten Polymeren zeigt, dass die synthetisierten Systeme dem moderaten Oberflächenbereich zuzuordnen sind. Aus der Literatur sind Polymere mit ähnlichen Oberflächenwerten zu finden. So erreicht das strukturell zu den PINs verwandte mikroporöse Netzwerk (MOP A-B1) aus der Gruppe von *Hedin* Oberflächen bis zu 452 m²g⁻¹.¹⁰⁵ Des Weiteren konnten *Li et al.* unter anderem ein Tetraphenyladamantan-basiertes Schiff Base Netzwerk (PSN-TAPA) mit einer Oberfläche von 419 m² g⁻¹ synthetisieren.¹²⁵ Allerdings konnten auch Polymere mittels Schiff Base Chemie mit deutlich höheren Oberflächen veröffentlicht werden (Abbildung 6.1).

Die azobasierten Netzwerke dagegen können innerhalb ihrer Klasse, besonders mit den bereits vorgestellten COPs, vergleichbare Ergebnisse liefern. Dabei ist zu erwähnen, dass die bereits in der Literatur beschriebenen Netzwerke COP1^{1,2} und COP3^{1,2} erfolgreich im Rahmen dieser Arbeit reproduziert und im Bezug auf ihre spezifischen Oberflächen optimiert werden konnten. Die azobasierten POFs von *Zhang*

et al.¹³⁴ konnten geringfügig höhere oder vergleichbare Ergebnisse erzielen. Die ebenfalls der Gruppe der azoverlinkten porösen Netzwerken zugehörigen UCBZs¹⁸⁸ erreichen in ihrer Klasse die höchste Oberfläche.



PSN-DA¹²⁵, PSN-TAPM¹²⁵, TAPB¹²⁵, TAPA¹²⁵, PPF1¹³⁰, PPF2¹³⁰, PPF3¹³⁰, PPF4¹³⁰, PAN-1¹⁸⁹, MOP1¹⁰⁵, MOP2¹⁰⁵, MOP3¹⁰⁵, IBTP¹⁹⁰, COF300⁶³, POF¹²⁴, SWN-1¹²³, SWN-2¹²³, SWN-3¹²³, SWN-4¹²³, Triter¹⁹¹, COP1^{1,2}, COP2^{1,2}, COP3^{1,2}, COP4^{1,2}, COP5^{1,2}, COP7^{1,2}, COP8^{1,2}, COP10^{1,2}, COP11^{1,2}, UCBZ-2¹⁸⁸, UCBZ-4¹⁸⁸, UCBZ-3¹⁸⁸, UCBZ-5¹⁸⁸, POF1¹³⁴, HMP-1¹⁶², HMP-2¹⁶², fl-CTF300¹³⁹, fl-CTF350¹³⁹, fl-CTF400¹³⁹, fl-CTF-500¹³⁹, fl-CTF600¹³⁹, PCTF-2¹⁹², PCTF-3¹⁹², PCTF-4¹⁹², PCTF-5¹⁹², PCTF-6¹⁹², PCTF-7¹⁹², TCMP-0²⁰, TNCMP-2²⁰, TCMP-3²⁰, TCMP-5²⁰, PAF-6¹⁹³, TBILP1¹⁹⁴, TBILP2¹⁹⁴, T-COP1¹⁹⁵, T-COP2¹⁹⁵, T-COP3¹⁹⁵, T-COP4¹⁹⁵, NOP3¹⁹⁶, NOP6¹⁹⁶, TSP2⁴⁶, TPI1⁷⁹, NPTN⁹⁸

Abbildung 6.1: Graphische Übersicht der spezifischen Oberflächen der synthetisierten Polymere (rot) und literaturbekannter Netzwerke (schwarz).

Ein Ziel dieser Arbeit war es, die Basizität der synthetisierten Polymere mittels Inkorporation von Stickstoff zu erhöhen. Da triazinbasierte Polymere diese hohen Stickstoffdichten und somit ähnliche Eigenschaften beinhalten, wurde diese Gruppe der porösen Netzwerke zum Vergleich herangezogen. Dabei zeigt sich, dass alle in dieser Arbeit synthetisierten Polymere, unabhängig ihres Verknüpfungsmusters, deutlich kleinere Oberflächenwerte als der Großteil der triazinbasierten Polymere

aufweisen. Ausnahmen bilden einige wenige azoverlinkte Polymere (POP5, COP1 und COP3). Hier war es möglich Oberflächen zu erreichen, die mit den triazinbasierten Netzwerken vergleichbar sind. Der Grund für die sehr hohen Oberflächen von fl-CTF500 und fl-CTF600 könnte sein, dass aufgrund der sehr hohen angewandten Temperaturen bei der Synthese ein "Ausschäumen" der Triazineinheit stattfindet und dadurch erneut Hohlräume gebildet werden.

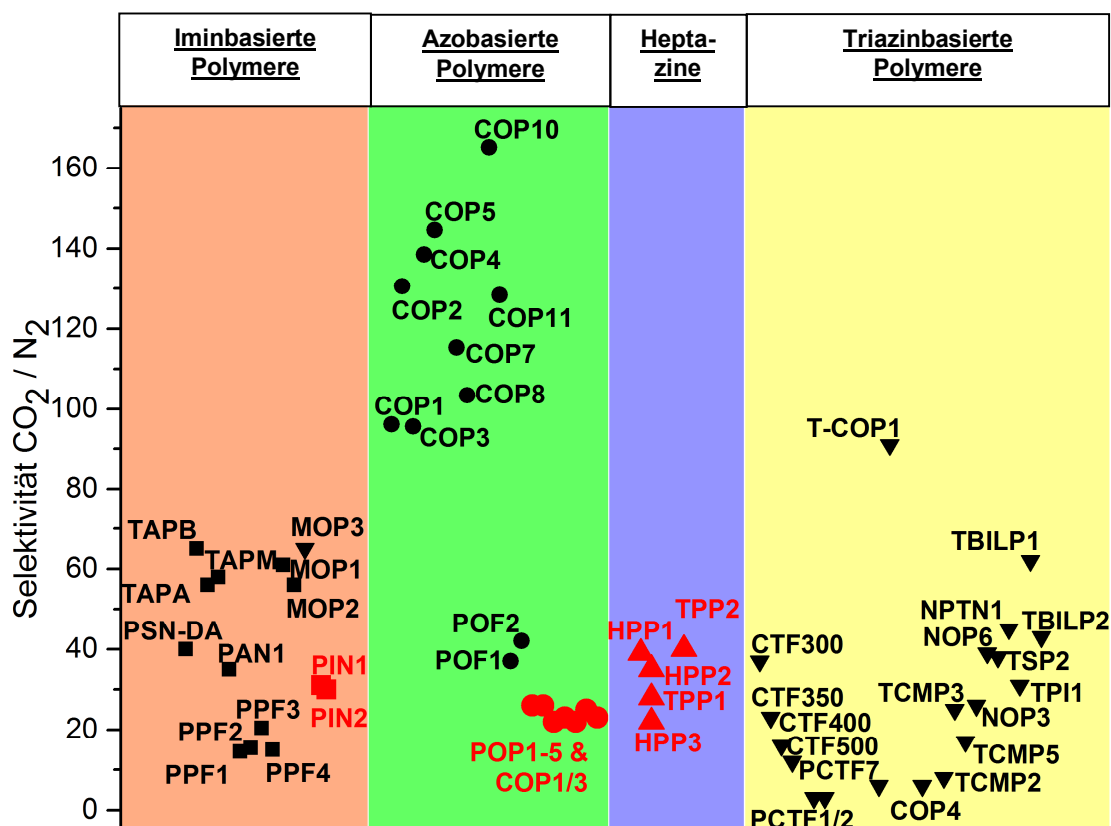
Der Vergleich der CO₂ Aufnahmekapazitäten zeigt, dass es sowohl innerhalb der einzelnen Gruppen, als auch zwischen den hier vorgestellten Klassen Unterschiede in den Adsorptionseigenschaften von CO₂ gibt (Abbildung 6.2). Insgesamt liegen die Aufnahmekapazitäten aller hier in dieser Arbeit synthetisierten Polymere zwischen 3,1 und 1,1 mmol g⁻¹.

Im Falle der iminbasierten porösen Polymere sind PIN1, PIN2 und PIN1_2 analog zur Oberfläche im moderaten CO₂ Aufnahmebereich anzutreffen. Bei den literaturbekannten Polymeren ist ebenfalls im Allgemeinen eine Korrelation zwischen Oberfläche und CO₂ Aufnahmekapazität zu erkennen. Ausnahmen bilden dabei die Netzwerke PAN1 und SNW1. Diese Systeme zeigen eine hohe Oberfläche, dennoch werden bei diesen Netzwerken geringere CO₂ Aufnahmewerte erzielt. Damit liegen die Aufnahmekapazitäten dieser beiden Polymere im Bereich der in dieser Arbeit synthetisierten Iminpolymere, obwohl die PINs eine deutlich geringer Oberfläche aufweisen.

In der Klasse der azobasierten Polymere können die synthetisierten Polymere geringfügig höhere Werte als die literaturbekannten Systeme erzielen. Außerdem können die Netzwerke, welche bereits erfolgreich in Bezug auf die Oberfläche reproduziert werden konnten, in den CO₂ Aufnahmekapazitäten zur Literatur vergleichbare Ergebnisse liefern. Erwähnenswert ist, dass in der Gruppe der azobasierten Netzwerke das in dieser Arbeit dargestellte POP3 den höchsten CO₂ Adsorptionswert mit 3,1 mmol g⁻¹ liefert.

Die Gegenüberstellung der HPP und TPP Netzwerke, insbesondere mit der Klasse der Triazinpolymere, zeigt, dass die HPPs und TPPs vergleichbare CO₂ Aufnahmewerte liefern. Nur bei einigen einzelnen Systemen, wie das T-BILP2, ist eine deutlich höhere Adsorptionsaffinität für CO₂ zu beobachten.

Trotz der erzielten moderaten Argonoberflächen der synthetisierten Polymere ist hierbei auffällig, dass ein ähnliches Adsorptionsverhalten für CO₂ zu erkennen ist. Dies tritt vor allem bei den HPP und TPP Systemen auf. Hierdurch wird die bereits im Vorfeld diskutierte Annahme bestätigt, dass für die Aufnahme von CO₂ hauptsächlich Poren im Ultramikroporenbereich verantwortlich sind.



PSN-DA¹²⁵, PSN-TAPM¹²⁵, TAPB¹²⁵, TAPB¹²⁵, PPF1¹³⁰, PPF2¹³⁰, PPF3¹³⁰, PPF4¹³⁰, PAN1¹⁸⁹, MOP1¹⁰⁵, MOP2¹⁰⁵, MOP3¹⁰⁵, COP1^{1,2}, COP2^{1,2}, COP3^{1,2}, COP4^{1,2}, COP5^{1,2}, COP7^{1,2}, COP8^{1,2}, COP10^{1,2}, COP11^{1,2}, POF1¹³⁴, POF2¹³⁴, fl-CTF300¹³⁹, fl-CTF350¹³⁹, fl-CTF400¹³⁹, fl-CTF500¹³⁹, PCTF1¹⁹², PCTF2¹⁹², PCTF7¹⁹², TCMP-0²⁰, TNCMP-2²⁰, TCMP-3²⁰, TCMP-5²⁰, PAF-6¹⁹³, TBILP1¹⁹⁴, TBILP2¹⁹⁴, T-COP1¹⁹⁵, COP2¹⁹⁵, COP3¹⁹⁵, COP4¹⁹⁵, NOP3¹⁹⁶, NOP6¹⁹⁶, TSP2⁴⁶, TPI1⁷⁹, NPTN⁹⁸.

Abbildung 6.3: Graphische Übersicht der CO₂/N₂ Selektivität der synthetisierten Polymere (rot gefüllt) und literaturbekannter Netzwerke (schwarz gefüllt).

Besondere Auffälligkeiten zeigen sich beim Vergleich der azobasierten Polymere. Hier konnten trotz der gleichwertigen Oberflächen deutlich geringere Selektivitäten erzielt werden. Dabei konnte sogar bei den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten COP1 und COP3 nur Selektivitätsfaktoren mit einem Wert von 25 und 23 bestimmt werden. Da sowohl die Argonoberfläche, als auch die CO₂ Aufnahmekapazitäten gleichwertige Ergebnisse aufweisen, sind vergleichbare Selektivitätswerte zu erwarten. Eine genauere Aussage über die hohen Abweichungen aus der Literatur und den synthetisierten Polymeren ist aus den vorliegenden Daten nicht möglich. Der Vergleich mit den Polymeren POF1 und POF2 zeigt nur geringfügig höhere Selektivitätswerte als die in dieser Arbeit vorgestellten Netzwerke.

Für die heptazinbasierten Netzwerke können keine direkten Vergleiche durchgeführt werden, da keine Daten zu CO₂/N₂ Selektivitäten von strukturähnlichen Systemen vorliegen.

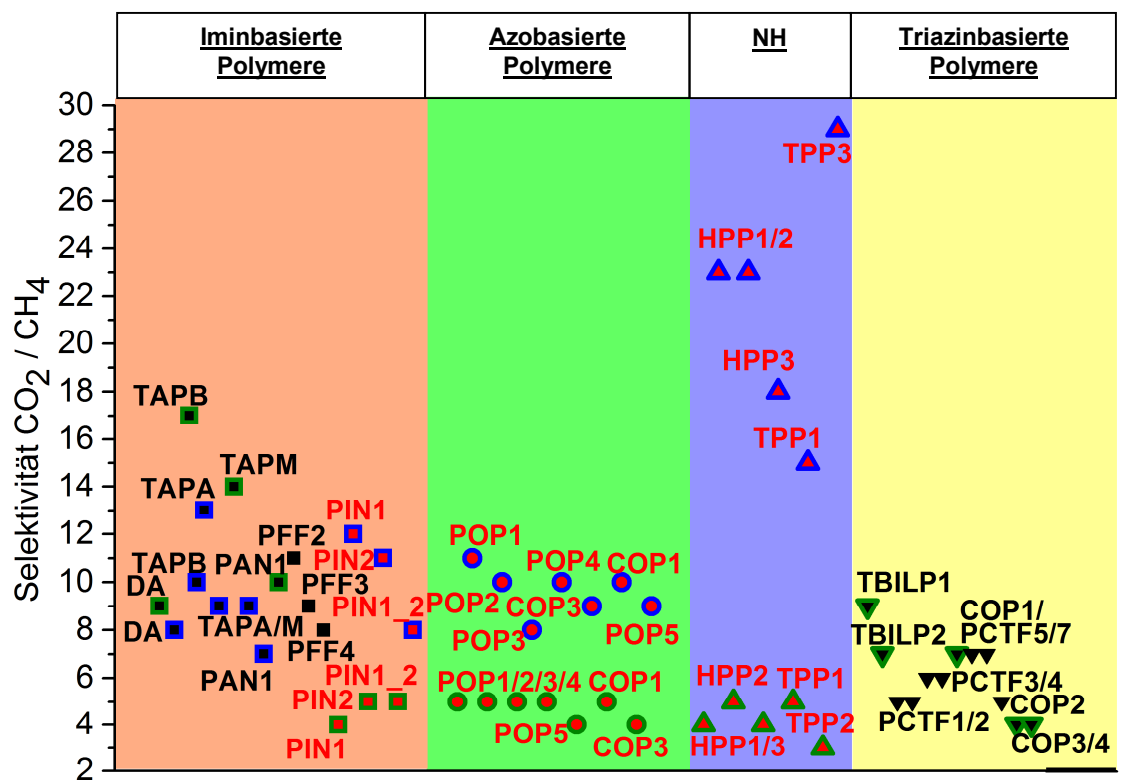
Bei der Betrachtung aller im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Netzwerke in einer Gegenüberstellung mit den triazinbasierten Polymeren aus der Literatur können vergleichbare Selektivitätsfaktoren festgestellt werden. Nur wenige der hier vorgestellten stickstoffreichen Systeme, wie das T-COP1¹⁹⁵, erreichen erkennbar höhere CO_2/N_2 Werte.

Bei der Betrachtung der hier hergestellten Polymere ist besonders auffällig, dass diese im Vergleich zur Literatur nur moderate Oberflächen erreichen, dennoch aber vergleichbare CO_2/N_2 Selektivitäten aufweisen. Eine Ausnahme hierbei bilden, wie bereits diskutiert, die azobasierten POPs im Vergleich zu den azo-COPs.

Neben den selektiven Eigenschaften hinsichtlich eines CO_2/N_2 Gasgemisches ist auch das Verhalten einer Mischung aus CO_2/CH_4 von besonderem Interesse. Dabei wurden verschiedene Mischungsverhältnisse (50/50 und 05/95) betrachtet. Dabei zeigt sich, dass bei allen hergestellten Polymeren die Größe der Selektivitätsfaktoren vom simulierten Mischungsverhältnis abhängig ist. So erreichen die CO_2/CH_4 Faktoren in einer 50/50 Mischung bei allen in dieser Arbeit vorgestellten Systemen deutlich niedrigere Werte als bei einer 05/95 Mischung. Die Selektivitäten (50/50 Mischung) können bei allen hergestellten Netzwerken einem engen Bereich von 3 - 5 zugeordnet werden. Bei einem Verhältnis von CO_2/CH_4 von 05/95 zeigen die Selektivitätsfaktoren der iminbasierten PINs und der azobasierten POPs wiederum vergleichbare Werte um die 8 - 12. Eine signifikante Erhöhung der Selektivitäten ist hierbei bei den heptazin- bzw. triazinbasierten Netzwerken (HPPs/TPPs) zu beobachten. Es werden CO_2/CH_4 Werte bis zu 29 (TPP3) erreicht.

Bei den iminbasierten Polymeren kann gezeigt werden, dass zwar die Selektivitätsfaktoren für eine 50/50 Gasmischung niedrigere Werte im Vergleich zu den literaturbekannten Systemen aufweisen, bei einem Verhältnis von 95/05 dennoch vergleichbare Faktoren erzielt werden können.

Zum Vergleich mit den triazinbasierten Polymeren können aufgrund mangelnder Daten nur Mischungsverhältnisse von 50/50 oder unbekannte Mischungen herangezogen werden. Dennoch zeigt sich deutlich, dass die hergestellten Polymere nur minimal niedrigere CO_2/CH_4 Faktoren besitzen und damit in der Selektivität gleichwertig zu den triazinbasierten Polymeren sind. Besonders die Selektivitäten einer 95/05 Gasmischung bei den HPP bzw. TPP Systemen sind hervorzuheben. Diese zeigen, verglichen mit allen hier aufgeführten Polymeren der einzelnen Klassen, eine signifikant höhere CO_2/CH_4 Selektivität.



PSN-DA¹²⁵, PSN-TAPM¹²⁵, TAPB¹²⁵, TAPB¹²⁵, PFF2¹³⁰, PFF3¹³⁰, PFF4¹³⁰, PAN1¹⁸⁹, PCTF1¹⁹², PCTF-2¹⁹², PCTF5¹⁹², PCTF-7¹⁹², TCMP-0²⁰, TNCMP-2²⁰, TCMP-3²⁰, TCMP-5²⁰, PAF-6¹⁹³, TBILP1¹⁹⁴, TBILP2¹⁹⁴, T-COP1¹⁹⁵, COP2¹⁹⁵, COP3¹⁹⁵, COP4¹⁹⁵.

Abbildung 6.4: Graphische Übersicht der CO₂/CH₄ Selektivität der synthetisierten Polymere (rot gefüllt) und literaturbekannter Netzwerke (schwarz gefüllt), ■ entspricht einer CO₂/CH₄ (0,5/0,95) Mischung, □ einer CO₂/CH₄ (0,5/0,5) Mischung und bei ■ ist kein Mischungsverhältnis angegeben.

Damit ist es möglich, eine herausragende Selektivität von CO₂/CH₄ Gemischen zur Erdgasaufreinigung zu erreichen. Die besonders guten Ergebnisse der aminbasierten porösen Polymere werden aufgrund der Polarität im Netzwerk erzielt. Die zusätzlich zu der NH Funktion vorhandenen Stickstoffeinheiten in den Heptazin und Triazineinheiten verleihen den HPP und TPP Systemen eine hohe Anzahl an polaren Funktionen. Durch die unpolare Natur von Methan spielen diese Gruppen keine besondere Rolle in der Adsorption. Dadurch kommt es zu einer bevorzugten Adsorption des polaren CO₂ im porösen Netzwerk.

Zusammenfassend kann aus dem Vergleich mit porösen organischen Polymeren aus der Literatur geschlossen werden, dass die hier in dieser Arbeit synthetisierten Netzwerke trotz ihrer moderaten Oberfläche vergleichbare CO₂/N₂ Selektivitäten und teilweise hervorragende Selektivitätsfaktoren für CO₂/CH₄ Mischungen aufweisen.

Kapitel 7

Experimenteller Teil

7.1. Material und Methoden

7.1.1. Allgemeine Hinweise

Alle luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen und Proben wurden mittels Schlenktechnik unter Inertgas (Argon) oder in einer Glovebox (Argon) durchgeführt. Das Argon wurde vor Verwendung durch ein Molekularsieb (3 Å), P₂O₅ und einen BTS-Katalysator geführt.

Alle Lösemittel wurden, wenn nicht weiter aufgeführt, ohne weitere Aufreinigung verwendet. DMSO und DMF wurden über CaH₂, CHCl₃ und CH₂Cl₂ über P₂O₅ und Toluol über Natrium getrocknet. Nach anschließender Destillation wurden die Lösemittel über ein Molsieb (3 Å) unter Inertgasatmosphäre gelagert.

Alle kommerziell erhaltenen Chemikalien wurden, wenn nicht anders aufgeführt, ohne weitere Aufreinigung und Trocknung verwendet. 1,3,5-Tris(4-aminophenyl)benzol und 4,4',4'',4'''-Methantetrayltetraanilin wurden von Mario Liebl (Anorganische Chemie III, Universität Bayreuth) zur Verfügung gestellt. Die Bezugsfirmen und die Reinheiten der verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 14 aufgelistet.

Tabelle 14: Herkunft und Reinheit verwendeter Chemikalien.

Chemikalien	Reinheit	Bezugsfirma
Anilin	99,5 %	Aldrich
Benzidin	98 %	Aldrich
Benzaldehyd	98 %	Aldrich
Brom	99 %	Aldrich
Bis(dibenzylideneacetone)palladium	99%	Aldrich
4-Brombenzonitril	99 %	Aldrich
<i>n</i> -Butyllithium	1,6 M in Hexan	Aldrich
Cyanurchlorid	99 %	Aldrich
1,2-Dichlorbenzol (trocken)	99 %	Aldrich
<i>N,N</i> -Diisopropylethylamin	99,5 %	Aldrich
Essigsäure (konz.)	100 %	VWR
Essigsäureanhydrid	99 %	Aldrich
4-Fluornitrobenzol	98 %	TCI
Hydrazin monohydrat	80 %	Aldrich

Tabelle 15: Fortsetzung

Chemikalien	Reinheit	Bezugsfirma
Isopentylinitrit	96 %	Aldrich
Kaliumcarbonat	99,5 %	Grüssig
Kaliumhydroxid	85 %	Roth
Lithiumbistrimethylsilylamid	1 M in Hexan	Aldrich
Melamin	99 %	Alfa Aesar
Magnesiumsulfat	99 %	Grüssig
Natriumbisulfit-Lösung	40 %	Aldrich
Natriumchlorid	100 %	VWR
Natriumhydroxid	98 %	Aldrich
Pd/C	10 % Pd Gehalt	Alfa Aesar
1,4-Phenylendiamin	99 %	Aldrich
Phosphinsäure	50 % in H ₂ O	Aldrich
Phosphorpentachlorid	95 %	Aldrich
Salpetersäure	99,5 %	Aldrich
Salzsäure	32 %	Grüssig
Schwefelsäure	95 %-97 %	Aldrich
Trifluoressigsäure	99 %	Aldrich
Trifluormethansulfonsäure	99,8 %	ABCR
Triphenylchlormethan	97 %	Aldrich
Tri- <i>tert</i> -butylphosphin	10 %	ABCR

Für die Säulenchromatographie wurde für die stationäre Phase ein Kieselgel 60M, Korngröße 63-100 µm, der Firma *Macherey-Nagel* verwendet.

Die Dünnschichtchromatographie wurde mittels Fertigfolien (POLYGRAM®SIL G/UV 254) der Firma *Macherey-Nagel* angefertigt. Die Detektion der Proben erfolgte durch UV Bestrahlung ($\lambda = 254$ nm).

7.1.2. Infrarotspektroskopie (IR)

Die Infrarotspektren wurden an einem FT/IR-6100 *Fourier Transform Infrared Spectrometer* mit einer AT-Einheit (*attenuated total reflectance*) bei Raumtemperatur aufgenommen. Die gemessenen Signale wurden in Wellenzahlen (cm⁻¹) angegeben und mit folgenden Abkürzungen charakterisiert: s (strong), m (medium), w (weak), br (broad).

7.1.3. Elementaranalyse (EA)

Elementaranalysen CHN wurden an einem Gerät *EL-III vario*, des Lehrstuhls Anorganische Chemie II, der Universität Bayreuth durchgeführt. Für die Schwefel-Elementaranalysen wurden ein Elementarvario EL (Elementar Analysensysteme, Germany) der LMU München verwendet.

7.1.4. Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Pulverdiffraktogramme wurden an einem PANalytical X'Pert Pro mit einem X'Celerator Scientific RTMS Detektor aufgenommen. Es wurde eine Cu-K α Strahlung mit einer Wellenlänge von 1,54187 Å verwendet. Während der Messung wurde die Probe auf einer Flachträger-Silikonplatte mit einer Frequenz von 1 Hz rotiert.

7.1.5. Thermogravimetrie (TGA)

Die thermische Stabilität wurde an einem TGA/SDTA851 der Firma *Mettler Toledo* durchgeführt. Alle Proben wurden unter Luft gemessen, wobei die Heizrate 5 K min⁻¹ betrug.

7.1.6. NMR Spektroskopie

Festkörper-NMR-Messungen wurden unter *magic angle spinning* an einem *Bruker* Avance II Spektrometer (Protonenfrequenz von 300 MHz) oder *Bruker* Avance III HD (Protonenfrequenz von 400 MHz oder 600 MHz) bei Raumtemperatur durchgeführt. Für die Messungen wurden 3,2 mm, 4 mm oder 7 mm ZrO₂ Rotoren verwendet. Die chemischen Verschiebungen von ¹³C sind relativ zu TMS und von ¹⁵N zu Nitromethan angegeben. Für alle Messungen wurden Kreuzpolarisations-Experimente mit einer Rampe angewandt, wobei ¹³C-Kerne über das Protonenbad unter Bezug der SPINAL64 Sequenz angeregt wurden.

Genauere Angaben zu den spezifischen Parametern wie Spingeschwindigkeit, 90 °Puls und Kreuzpolarisation (CP)-Kontakt-Zeit der einzelnen Proben sind in Tabelle 16 dargestellt.

Tabelle 16: Messparameter der Festkörper-NMR-Spektroskopie Messungen.

¹³C MAS				
Probe	Protonen- frequenz / MHz	Spin- geschwindigkeit / kHz	90° Anregungspuls / ms	CP- Kontaktzeit / ms
PIN1	400	12,5	2,5	3
PIN2	300	10	2,35	2
PIN1_2	300	12,5	2,5	6
Benzylidenanilin	300	10	2,8	5
Benzylidenanilin protoniert	300	10	2,80	5
azo-POP1	400	12,5	2,5	1
azo-POP2	400	12,5	2,50	3
azo-POP3	400	12,5	2,5	6
azo-POP4	300	10	2,75	3
azo-POP5	400	12,5	2,5	3
COP1	300	10	2,75	3
COP3	400	12,5	2,50	1
HPP1	400	12,5	2,50	1
HPP2	400	12,5	2,50	3
HPP3	400	12,5	2,50	3
TPP1	300	12,5	2,50	6
TPP2	400	12,50	2,50	3
TPP3	400	12,50	2,50	3
¹⁵N MAS				
Probe	Protonen- frequenz / MHz	Spin- geschwindigkeit / kHz	90° Anregungspuls / ms	CP- Kontaktzeit / ms
PIN1	400	10	2,6	5
PIN2	400	10	2,6	5
PIN1_2	400	10	2,6	5
Benzylidenanilin	400	10	2,8	5
Benzylidenanilin protoniert	300	5	3,0	5
azo-POP1	400	10	2,60	5
azo-POP2	400	10	2,60	5
azo-POP3	400	10	2,40	5
azo-POP4	400	10	2,60	5
azo-POP5	400	10	2,60	5
HPP1	400	5	2,60	15
HPP2	400	5	2,60	15
HPP3	400	5	2,60	15
TPP1	300	10	2,80	12
TPP2	400	10	2,60	5
TPP3	400	100	2,60	5

Tabelle 17: Fortsetzung

¹⁹ F- ¹³ C-CP-MAS				
Probe	Protonen- frequenz / MHz	Spin- geschwindigkeit / kHz	90° Anregungspuls / ms	CP- Kontaktzeit / ms
Benzylidenanilin protoniert	400	10	2,6	5

Flüssig-NMR Messungen wurden an einem 500 MHz Spektrometer der Firma *Bruker* mit TMS als integrierten Standard durchgeführt. Die Proben wurden vorab in deuterierten Lösemitteln gelöst. Die chemische Verschiebung wurde in ppm (engl. *parts per million*) und die Kopplungskonstante in Hz (Hertz) angegeben. Die Multiplizitäten der Signale wurden beschrieben durch s (Singulett), d (Dublett), dd (dubliziertes Dublett), t (Triplet), m (Multipllett).

7.1.7. Gasadsorption

Argonmessungen wurden an einem *Quantachrome Autosorb-1* bei einer Temperatur von -185,85 °C durchgeführt. Zur Auswertung der spezifischen Oberfläche mittels der BET-Methode (Brunner-Emmett-Teller) wurden die validen Punkte basierend auf der Grundlage analytischer Auswahlkriterien für mikroporöse Materialien verwendet. Die QSDFT (*Quenched solid density functional theory*) oder NLDFT (*Non Localized Density Functional Theory*) Methode wurde angewandt um die Oberfläche, das Porenvolumen und die Porengrößenverteilung zu ermitteln. Das dabei ausgewählte „Kernel“ wurde durch Ausschluss anhand des minimalsten Fehlers ermittelt. Die jeweils verwendeten Kalkulationsmodelle sind in Tabelle 18 aufgelistet. Bei der Verwendung des Gleichgewichtszustandes in der Kalkulation wurde nur die Adsorption zur Ermittlung angewandt. Die Kohlenstoffdioxid, Methan und Stickstoffmessungen wurden an einem *Quantachrome Nova surface analyzer* durchgeführt. Die Temperaturen von 0 °C, 25 °C und 40 °C wurden durch einen externen Thermostaten, mit integriertem Rührer realisiert. Zur Berechnung der spezifischen Oberfläche, des Porenvolumens und der Porengrößenverteilung anhand der CO₂ Isothermen bei 0 °C wurde die NLDFT Methode für Schlitzporen für kohlenstoffbasiertes Material angewandt.

Zur Bestimmung der isothermen Adsorptionswärme (Q_{st}) wurden CO₂ Isothermen bei Temperaturen von 0 °C, 25 °C und 40 °C aufgenommen.

Die entsprechenden Proben wurden vor den jeweiligen Messungen für 24 h bei entsprechender Temperatur unter Vakuum entgast.

Für alle Gasadsorptionsauswertungen wurde ein *Quantachrome ASiQ v3.0 Software Paket* verwendet.

Tabelle 18: Ausgewählte Kernels zur Porengrößenauswertung und deren Fehler.

Probe	Kernel	Fehler / %
PIN1	QSDFT, kohlenstoffbasiertes Material, zylindrische Poren, Adsorption	0,346
PIN2	QSDFT, kohlenstoffbasiertes Material, Schlitzporen, Gleichgewicht	0,270
PIN1_2	QSDFT, kohlenstoffbasiertes Material, zylindrische Poren, Adsorption	2,132 %
azo-POP1	QSDFT, kohlenstoffbasiertes Material, Schlitzporen, Gleichgewicht	0,232
azo-POP2	QSDFT, kohlenstoffbasiertes Material, Schlitzporen, Gleichgewicht	0,270
azo-POP3	QSDFT, kohlenstoffbasiertes Material, Schlitzporen, Gleichgewicht	0,381
azo-pOP4	QSDFT, kohlenstoffbasiertes Material, Schlitzporen, Gleichgewicht	0,294
azo-pOP5	QSDFT, kohlenstoffbasierte Material, Schlitzporen, Gleichgewicht	0,343
COP1	QSDFT, kohlenstoffbasiertes Material, Schlitzporen, Gleichgewicht	0,309
COP3	QSDFT, kohlenstoffbasiertes Material, Schlitzporen, Gleichgewicht	0,280
HPP1	QSDFT, kohlenstoffbasiertes Material, zylindrische Poren, Adsorption	0,570
HPP2	QSDFT, kohlenstoffbasiertes Material, Schlitzporen, Gleichgewicht	0,185
HPP3	QSDFT, kohlenstoffbasiertes Material, Schlitzporen, Gleichgewicht	1,117
TPP1	QSDFT, kohlenstoffbasiertes Material, zylindrische Poren, Gleichgewicht	0,794
TPP2	QSDFT, kohlenstoffbasiertes Material, zylindrische Poren, Adsorption	1,378
TPP3	QSDFT, kohlenstoffbasiertes Material, zylindrische Poren, Adsorption	2,569

7.1.8. Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Messungen wurden an einem LEO 1530 FESEM mit Feldemissionskathode gemessen, wodurch eine Vergrößerung von 20x bis 900 000x erzielt werden konnte.

7.1.9. UV-VIS Spektrometer

Die UV-VIS Spektren wurden an pulverförmigen Proben gemessen. Dabei wurde ein Varian Cary 3000 Spektrometer, ausgestattet mit einer Ulbrichtkugel (Labsphere DRA-CA-30I), verwendet.

7.1.10. DFT Simulations Methode

Die DFT Simulationen wurden von Dominik Greim (Anorganische Chemie III, Universität Bayreuth) durchgeführt. Für die quantenchemischen Kalkulationen wurde

Gaussian 09¹⁹⁷ verwendet. Alle Berechnungen basieren auf Polymorph c1 als Ausgangspunkt. Die Geometrieoptimierung des c1 Kristallmoleküls erfolgte mit Hilfe des PBE0PBE Funktionals und 6-311+G(d,p) als Basissatz. Die ab initio ¹⁵N NMR Tensoren wurden unter der Verwendung der GIAO Methode¹⁹⁸ berechnet.

7.2. Synthesevorschriften

7.2.1. Synthese der Imin-Polymere

Allgemeine Synthesevorschrift

Für eine typische Polymerisation wurde ein äquimolares Verhältnis von Aldehyd- und Aminfunktion gewählt. Die Monomerkonzentration in der Reaktionslösung wurde auf 1 Gew.% festgelegt. Alle Polymerisationen wurden unter Luft- und Wasserausschluss unter Argon durchgeführt. Zu Beginn der Reaktion wurde das entsprechende Aminmonomer in DMSO gelöst und anschließend zum ebenfalls in DMSO gelösten Aldehydmonomer zugetropft. Die Dauer der Zugabe betrug ca. 1 h. Nach vollständigem Zutropfen wurde die Lösung für jeweils 24 h bei Temperaturen von 25° C, 50° C, 70° C, 100 °C und 180 °C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Mischung anschließend wieder abgekühlt und der entstandene Feststoff wurde abfiltriert. Zur Aufreinigung wurde der Feststoff mehrmals mit Aceton gewaschen und für 72 h eine Soxhlet Extraktion mit THF durchgeführt. Das Polymer wurde bei 150 °C im Hochvakuum für 24 h getrocknet.

PIN1

Für die Polymerisation wurden 0,18 g (0,79 mmol) 9,10-Diformylanthracen, 0,19 g (0,52 mmol) Tris(4-aminophenyl)triazin und 35 ml DMSO verwendet. Man erhielt ein braunes Pulver (0,183 g).

IR (cm⁻¹): 1666 (m), 1604 (m), 1580 (w), 1502 (s), 1443 (w), 1417 (w), 1358 (s), 1284 (w), 1205 (w), 1172 (w), 1109 (w), 1040 (w), 816 (s).

¹³C-CP-MAS NMR δ (ppm) = 170,7 (Triazin), 161,9 (Imin), 152,6 (C_q-N), 128,9 (C-Aryl).

¹⁵N-CP-MAS NMR δ (ppm) = -133,1 (Triazin), -251,5 (Imin+H), -314,1 (NH₂), -336,6 (NH₃⁺).

EA (%): Kalk.: C: 83,12; H: 3,95 ; N: 12,92.

Gef.: C: 61,50; H: 4,12; N: 14,77; S: 2,71.

PIN2

Für die Polymerisation wurden 0,18 g (0,42 mmol) Tetrakis(4-formylphenyl)methan, 0,20 g (0,56 mmol) Tris(4-aminophenyl)triazin und 34,5 ml DMSO verwendet. Es wurde ein braunes Pulver erhalten (0,075 g).

IR (cm⁻¹): 1672 (m), 1603 (m), 1585 (w), 1501 (s), 1443 (w), 1415 (w), 1355 (s), 1210(w), 1205 (w), 1175 (w), 1100 (w), 1016 (w), 815 (s).

¹³C-CP-MAS NMR δ (ppm) = 170,4 (Triazin), 161,2 (Imin), 151,0 (C_q-N), 128,9 (C-Aryl).

¹⁵N-CP-MAS NMR δ (ppm) = -132,5 (Triazin), -258,4 (Imin+H), -307,8 (NH₂), -336,7 (NH₃⁺).

EA (%): Kalk.: C: 82,55; H: 4,62 ; N: 12,84.
Gef.: C: 65,68; H: 4,77; N: 13,31; S: 2,94.

PIN1_2

Für die Polymerisation wurden 0,20 g (0,85 mmol) 9,10-Diformylanthracen, 0,20 g (0,56 mmol) Tris(4-aminophenyl)triazin und 42 ml DMF verwendet. Es wurde ein gelbes Pulver erhalten (0,085 g).

IR (cm⁻¹): 1675 (m), 1625 (w), 1591 (w), 1575 (s), 1500 (s), 1444 (w), 1409 (w), 1361 (s), 1293 (w), 1261 (w), 1213 (w), 1169 (m), 1145 (m), 1105 (w), 1050 (w), 1012 (w), 971 (w), 907 (w), 865 (m), 852 (m), 812 (s), 791 (w), 749 (s).

¹³C-CP-MAS NMR δ (ppm) = 170,3 (Triazin), 159,4 (Imin), 155,6 (C_q-N), 128,9 (C-Aryl).

¹⁵N-CP-MAS NMR δ (ppm) = -32,1 (Imin), -134,4 (Triazin), -323,0 (NH₂).

EA (%): Kalk.: C: 83,12; H: 3,95 ; N: 12,92.
Gef.: C: 76,81; H: 4,50; N: 12,86.

7.2.2. Synthese der azo-verlinkten porösen organischen Polymere (azo-POP)

Allgemeine Synthesevorschrift

Für eine typische Polymerisation wurde ein äquimolares Verhältnis von Nitro- und Aminfunktion gewählt. Die Monomerkonzentration in der Reaktionslösung wurde auf 1,2 Gew.% festgelegt. Alle Polymerisationen wurden unter Luft- und Wasserausschluss unter Argon durchgeführt. Zu Beginn der Reaktion wurden Tetrakis(4-nitrophenyl)-

methan und das entsprechende Aminmonomer in DMF gelöst. Nach anschließender Zugabe von KOH wurde die Lösung unter Rühren auf 150 °C bis zum Sieden gebracht. Nach einer Reaktionszeit von 24 h war die Bildung eines Feststoffes zu beobachten. Die entstandene Suspension wurde mit ca. 150 mL Wasser versetzt und für 30 min gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und erneut mehrmals mit Wasser und Aceton gewaschen. Zur weiteren Aufreinigung erfolgte eine Soxhlet Extraktion mit THF für 72 h. Das Produkt wurde unter Hochvakuum für 24 h bei einer Temperatur von 110 °C getrocknet.

azo-POP1

Für die Polymerisation wurden 0,20 g (0,39 mmol) Tetrakis(4-nitrophenyl)methan, 0,07 g (0,52 mmol) Melamin, 0,22 g (3,94 mmol) KOH und 23 ml DMF verwendet. Dabei ist zu erwähnen, dass sich Melamin erst bei einer Temperatur von 50 °C vollständig löste. Des Weiteren wurde der entstandene Feststoff zur Entfernung von unreaktiertem Melamin zusätzlich mit DMSO gewaschen. Es wurde ein rotes Pulver erhalten (0,09 g).

IR (cm ⁻¹):	3360 (w), 3040 (w), 1705 (m), 1623 (w), 1591 (m), 1510 (s), 1489 (s), 1457 (w), 1406 (w), 1345 (s), 1287 (w), 1220 (m), 1189 (m), 1110 (w), 1011 (m), 955 (w), 910 (w), 810 (s).
¹³ C-CP-MAS NMR	δ (ppm) = 151,2 (C _q -N=N), 146,8 (C _q , Aryl), 131,5 (CH-CH-C-N=N), 128,9 (CH-C-N=N), 114,7 (NH ₂), 64,8 (C _q).
¹⁵ N-CP-MAS NMR	δ (ppm) = -126,0 (N=N), -129,0 (NO ₂), -245,6 (NH-OH), -275,3 (DMF), -299,0 (NH ₂), -326,3 (NH ₂).
EA (%):	Kalk.: C: 67,12; H: 3,52; N: 29,35. Gef.: C: 65,37; H: 5,23; N: 12,31.

azo-POP2

Für die Polymerisation wurden 0,20 g (0,39 mmol) Tetrakis(4-nitrophenyl)methan, 0,18 g (0,53 mmol) 2,4,6-Tri(4-aminophenyl)triazin, 0,22 g (3,94 mmol) KOH und 33 ml DMF verwendet. Dabei ist zu erwähnen, dass die 2,4,6-Tri(4-aminophenyl)triazin-Lösung erst bei 80 °C zugetropft wurde. Es wurde ein braun-rotes Pulver erhalten (0,13 g).

IR (cm ⁻¹):	3358 (w), 3036 (w), 1706 (w), 1675 (w), 1622 (w), 1594 (m), 1493 (s), 1435 (s), 1408 (m), 1361 (m), 1344 (s), (w), 1292 (m),
-------------------------	--

	1229 (w), 1176 (m), 1146 (m), 1110 (m), 1011 (s), 959 (w), 914 (w), 835 (w), 812 (s).
¹³ C-CP-MAS NMR	δ (ppm) = 171,8 (Triazin), 151,6 (C _q -N=N), 147,6 (C _q , Aryl), 131,0 (CH-CH-C-N=N), 123,2 (CH-C-N=N), 116,3 (NH ₂), 65,5 (C _q).
¹⁵ N-CP-MAS NMR	δ (ppm) = 126,2 (N=N), -11,0 (NO ₂), -136,4 (Triazin), -245,6 (NH-OH), -274,5 (DMF), -324,5 (NH ₂).
EA (%):	Kalk.: C: 79,23; H: 4,27; N: 16,50. Gef.: C: 71,30; H: 4,70; N: 14,42.

azo-POP3

Für die Polymerisation wurden 0,20 g (0,39 mmol) Tetrakis(4-nitrophenyl)methan, 0,16 g (0,53 mmol) Tris-(4-aminophenyl)amin, 0,22 g (3,94 mmol) KOH und 25 ml DMF verwendet. Es wurde ein braun-rotes Pulver erhalten (0,11 g).

IR (cm ⁻¹):	3354 (w), 3050 (w), 1705 (w), 1683 (w), 1620 (w), 1593 (m), 1496 (s), 1405 (w), 1405 (w), 1344 (m), 1301 (w), 1262 (m), 1224 (w), 1186 (m), 1186 (m), 1163 (w), 1150 (w), 1136 (w), 1110 (m), 1011 (s), 909 (w), 824 (m), 810 (s).
¹³ C-CP-MAS NMR	δ (ppm) = 151,0 (C _q -N=N), 146,5 (C _q , Aryl), 130,7 (CH-CH-C-N=N), 121,6 (CH-C-N=N), 116,0 (NH ₂), 64,7 (C _q).
¹⁵ N-CP-MAS NMR	δ (ppm) = -122,2 (N=N), -12,2 (NO ₂), -245,6 (NH-OH), -274,5 (DMF), -300,2 (N-C ₃), -327,7 (NH ₂).
EA (%):	Kalk.: C: 83,54; H: 4,77; N: 11,69. Gef.: C: 69,89; H: 5,12; N: 12,87.

azo-POP4

Für die Polymerisation wurden 0,20 g (0,39 mmol) Tetrakis(4-nitrophenyl)methan, 0,19 g (0,53 mmol) 1,3,5-Tris(4-aminophenyl)benzol, 0,22 g (3,94 mmol) KOH und 25 ml DMF verwendet. Es wurde ein braun-rotes Pulver erhalten (0,14 g).

IR (cm ⁻¹):	3359 (w), 3031 (w), 1681 (w), 1622 (w), 1594 (m), 1512 (s), 1488 (s), 1454 (w), 1401 (w), 1345 (s), 1314 (w), 1279 (m), 1229 (w), 1185 (m), 1162 (w), 1110 (m), 1011 (s), 952 (w), 912 (w), 836 (w), 809 (s).
¹³ C-CP-MAS NMR	δ (ppm) = 150,8 (C _q -N=N), 146,5 (C _q , Aryl), 131,2 (CH-CH-C-N=N), 122,1 (CH-C-N=N), 115,1 (NH ₂), 64,6 (C _q).

^{15}N -CP-MAS NMR δ (ppm) = 128,7 (N=N), -12,9 (NO_2), -246,7 (NH-OH), -266,5 (DMF), -326,6 (NH_2).

EA (%): Kalk.: C: 88,54; H: 4,79; N: 6,66.

Gef.: C: 73,55; H: 4,63; N: 13,04.

azo-POP5

Für die Polymerisation wurden 0,40 g (0,80 mmol) Tetrakis(4-nitrophenyl)methan, 0,45 g (8,00 mmol) KOH und 35 ml DMF verwendet. Es wurde ein braun-rotes Pulver erhalten (0,16 g).

IR (cm^{-1}): 1695 (w), 1623 (w), 1594 (m), 1512 (s), 1492 (s), 1455 (w), 1407 (w), 1346 (s), 1314 (w), 1290 (w), 1188 (m), 1165 (w), 1101 (m), 1012 (s), 957 (w), 913 (w), 827 (s), 810 (s), 751 (m), 733 (m), 699 (m).

^{13}C -CP-MAS NMR δ (ppm) = 150,7 ($\text{C}_q\text{-N=N}$), 146,7 (C_q , Aryl), 131,2 (CH-CH-C-N=N), 122,3 (CH-C-N=N), 115,1 (NH_2), 64,8 (C_q).

^{15}N -CP-MAS NMR δ (ppm) = -127,7 (N=N), -13,6 (NO_2), -58,4 ($\text{N=N}^+\text{-O}^-$), -246,5 (NH-OH), -265,6 (DMF), -327,7 (NH_2).

EA (%): Kalk.: C: 80,81; H: 4,69; N: 14,50.

Gef.: C: 93,36; H: 5,72; N: 17,56.

COP1¹³²

Für die Polymerisation wurden 0,16 g (0,32 mmol) Tetrakis(4-nitrophenyl)methan, 0,12 g (0,32 mmol) 4,4',4'',4'''-methantetrayltetraanilin, 0,18 g (3,25 mmol) KOH und 25 ml DMF verwendet. Es wurde ein braun-rotes Pulver erhalten (0,09 g).

IR (cm^{-1}): 3371 (w), 3043 (w), 1691 (m), 1620 (w), 1593 (m), 1509 (s), 1490 (s), 1454 (w), 1405 (m), 1345 (s), 1314 (w), 1280 (m), 1235 (w), 1185 (m), 1110 (m), 1011 (s), 912 (w), 836 (w), 809 (s).

^{13}C -CP-MAS NMR δ (ppm) = 150,8 ($\text{C}_q\text{-N=N}$), 146,3 (C_q , Aryl), 131,4 (CH-CH-C-N=N), 122,4 (CH-C-N=N), 115,1 (NH_2), 64,7 (C_q).

EA (%): Kalk.: C: 80,63; H: 4,33; N: 15,04.

Gef.: C: 73,01; H: 5,21; N: 12,56.

COP2¹³²

Für die Polymerisation wurden 0,2 g (0,39 mmol) Tetrakis(4-nitrophenyl)methan, 0,09 g (0,79 mmol) *p*-Phenylendiamin, 0,22 g (3,94 mmol) KOH und 25 ml DMF verwendet. Es wurde ein braunes Pulver erhalten (0,10 g).

IR (cm⁻¹): 3349 (w), 3047 (w), 1695 (m), 1621 (w), 1590 (m), 1510 (s), 1490 (s), 1457 (w), 1403 (m), 1344 (s), 1292 (m), 1225 (m), 1185 (m), 1137 (m), 1108 (m), 1011 (s), 954 (w), 915 (w), 811 (s).

¹³C-CP-MAS NMR δ (ppm) = 150,7 (C_q-N=N), 146,7 (C_q, Aryl), 131,1 (CH-CH-C-N=N), 122,7 (CH-C-N=N), 115,6 (NH₂), 65,0 (C_q).

EA (%): Kalk.: C: 76,54; H: 4,17; N: 19,30.
Gef.: C: 69,91; H: 4,68; N: 14,60.

COP3¹³²

Für die Polymerisation wurden 0,16 g (0,32 mmol) Tetrakis(4-nitrophenyl), 0,12 g (0,64 mmol) Benzinidin, 0,18 g (3,25 mmol) KOH und 25 ml DMF verwendet. Es wurde ein dunkelbraune-schwarzes Pulver erhalten (0,14 g).

IR (cm⁻¹): 3363 (w), 3032 (w), 1706 (m), 1621 (w), 1593 (s), 1510 (w), 1491 (s), 1452 (w), 1406 (m), 1345 (s), 1279 (m), 1219 (m), 1179 (m), 1110 (w), 1011 (s), 962 (w), 909 (w), 836 (w), 808 (s).

¹³C-CP-MAS NMR δ (ppm) = 151,0 (C_q-N=N), 146,7 (C_q, Aryl), 131,2 (CH-CH-C-N=N), 122,04 (CH-C-N=N), 115,2 (NH₂), 64,5 (C_q).

EA (%): Kalk.: C: 80,42; H: 4,38; N: 15,21.
Gef.: C: 74,97; H: 5,30; N: 12,18.

7.2.3. Synthese der heptazin-basierten porösen Polymere (HPP)**Allgemeine Synthesevorschrift**

Für eine typische Polymerisation wurde ein äquimolares Verhältnis von Chlor- und Aminfunktion gewählt. Die Monomerkonzentration in der Reaktionslösung wurde auf 1 Gew.% festgelegt. Alle Polymerisationen wurden unter Luft- und Wasserausschluss unter Argon durchgeführt. Zu Beginn der Reaktion wurde das Cyamelurchlorid in THF gelöst und mit einem Isopropanol/Trockeneisbad auf -10 °C gekühlt. Anschließend wurde Diisopropylethylamin zugegeben und das entsprechende Aminmonomer langsam zugetropft. Die Bildung eines Niederschlages war sofort zu beobachten. Die entstandene Suspension wurde ca. 3 h bei -10 °C gerührt und anschließend wieder auf

Raumtemperatur erwärmt. Nach weiteren 12 h wurde die Temperatur auf 70 °C bis zum Sieden erhöht. Nach weiteren 24 h Reaktionszeit wurde der Feststoff filtriert und mehrmals mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat einen neutralen pH-Wert aufzeigt. Anschließend wurde der Feststoff nochmal mehrmals mit Aceton gewaschen. Zur Aufreinigung wurde für 48 h eine Soxhlet Extraktion mit THF durchgeführt. Das Produkt wurde im Hochvakuum für 24 h bei einer Temperatur von 150 °C getrocknet.

HPP1

Für die Polymerisation wurden 0,10 g (0,36 mmol) Cyamelurchlorid, 0,11 g (0,36 mmol) Tris(4-aminophenyl)amin, 0,35 ml (3,61 mmol) Diisopropylethylamin und 23 ml THF. Es wurde ein grünlich-braunes Produkt erhalten (0,09 g).

IR (cm⁻¹): 3351 (br), 1639 (s), 1593 (s), 1544 (w), 1491 (s), 1468 (s), 1417 (s), 1374 (m), 1314 (m), 1278 (m), 1237 (m), 1016 (w), 828 (w), 808 (s).

¹³C-CP-MAS NMR δ (ppm) = 163,1 (C_{Heptazin}-NH), 155,8 (C_{Heptazin}-N₃), 145,8 (C-NH₂), 129,4-123,6 (Aryl, C_{Aryl}-NH).

¹⁵N-CP-MAS NMR δ (ppm) = -194,7 (NH-C-N), -226,4 (NC₃), -259,7 (Hept-NH), -281,0 (N-C_{3Aryl}).

EA (%): Kalk.: C: 63,01; H: 3,31; N: 33,68.
Gef.: C: 53,85; H: 4,37; N: 28,93.

HPP2

Für die Polymerisation wurden 0,10 g (0,36 mmol) Cyamelurchlorid, 0,13 g (0,36 mmol) Tris(4-aminophenyl)triazin, 0,35 ml (3,61 mmol) Diisopropylethylamin und 23 ml THF. Es wurde ein gelbes Produkt erhalten (0,10 g).

IR (cm⁻¹): 3372 (br), 1642 (m), 1590 (m), 1550 (w), 1477 (s), 1461 (s), 1408 (s), 1354 (s), 1295 (w), 1240 (w), 1077 (s), 1146 (m), 1016 (m), 862 (w), 808 (s).

¹³C-CP-MAS NMR δ (ppm) = 170,4 (Triazin), 162,8 (C_{Heptazin}-NH), 155,2 (C_{Heptazin}-N₃), 151,8 (C-NH₂), 140,6 (C-NH), 129,8-119,9 (Aryl).

¹⁵N-CP-MAS NMR δ (ppm) = -132,0 (Triazin), -192,2 (NH-C-N), -230,5 (NC₃), -254,8 (Hept-NH), 311,0 (NH₂).

EA (%): Kalk.: C: 62,18; H: 2,90; N: 34,92.
Gef.: C: 53,26; H: 4,301; N: 29,41.

HPP3

Für die Polymerisation wurden 0,10 g (0,36 mmol) Cyamelurchlorid, 0,058 g (0,54 mmol) *p*-Phenylendiamin, 0,35 ml (3,61 mmol) Diisopropylethylamin und 18 ml THF verwendet. Es wurde ein gelbes Produkt erhalten (0,09 g).

IR (cm⁻¹): 3348 (br), 3324 (w), 1641 (m), 1596 (m), 1591 (s), 1477 (s), 1469 (s), 1432 (m), 1413 (m), 1360 (s), 1336 (w), 1296 (w), 1263 (w), 1229 (w), 1178 (m), 1138 (w), 1016 (w), 829 (m), 805 (s).

¹³C-CP-MAS NMR δ (ppm) = 162,3 (C_{Heptazin}-NH), 155,9 (C_{Heptazin}-N₃), 145,4 (C-NH₂), 134,7 (C-NH), 127,8-121,4 (NH-C-CH), 115,4 (NH-C-CH-CH).

¹⁵N-CP-MAS NMR δ (ppm) = -194,5 (NH-C-N), -228,1 (NC₃), -260,3 (Hept-NH), 323,5 (NH₂).

EA (%): Kalk.: C: 54,20; H: 4,34; N: 36,42.
Gef.: C: 49,49; H: 2,42; N: 48,09.

7.2.4. Synthese der triazinbasierten porösen Polymere (TPP)**Allgemeine Synthesevorschrift**

Für eine typische Polymerisation wurde ein äquimolares Verhältnis von Chlor- und Aminfunktion gewählt. Die Monomerkonzentration in der Reaktionslösung wurde auf 1 Gew.% festgelegt. Alle Polymerisationen wurden unter Luft- und Wasserausschluss unter Argon durchgeführt. Zu Beginn der Reaktion wurde das Cyanurchlorid in THF gelöst und mit einem Isopropanol/Trockeneisbad auf -10 °C gekühlt. Anschließend wurde Diisopropylethylamin zugegeben und das entsprechende Aminmonomer langsam zugetropft. Die Bildung eines Niederschlages war sofort zu beobachten. Die entstandene Suspension wurde ca. 3 h bei -10 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Nach weiteren 12 h wurde die Temperatur auf 70 °C bis zum Sieden erhöht. Nach weiteren 24 h Reaktionszeit wurde der Feststoff filtriert und mehrmals mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat einen neutralen pH-Wert aufzeigte. Anschließend wurde der Feststoff nochmals mehrmals mit Aceton gewaschen. Zur Aufreinigung wurde für 48 h eine Soxhlet Extraktion mit THF durchgeführt. Das Produkt wird im Hochvakuum für 24 h bei einer Temperatur von 150 °C getrocknet.

TPP1

Für die Polymerisation wurden 0,10 g (0,54 mmol) Cyanurchlorid, 0,16 g (0,54 mmol) Tris(4-aminophenyl)amin, 0,92 ml (5,42 mmol) Diisopropylethylamin und 29 ml THF verwendet. Es wurde ein graues Produkt erhalten (0,08 g).

IR (cm ⁻¹):	3379 (br), 1597 (m), 1563 (m), 1496 (s), 1408 (m), 1384 (m), 1314 (w), 1265 (w), 1222 (s), 1240 (w), 1111 (w), 1012 (w), 982 (s), 936 (w), 916 (w), 823 (w), 799 (s), 517 (s).
¹³ C-CP-MAS NMR	δ (ppm) = 169,3 (C _{Triazin} -Cl), 164,6 (C _{Triazin} -NH), 144,5 (C-NH ₂ ; C _q -N), 128,9-122,1 (Aryl).
¹⁵ N-CP-MAS NMR	δ (ppm) = -163,2, -197,4, -270,9 (NH), -281,2 (N-C _{3Aryl}).
EA (%):	Kalk.: C: 69,03; H: 4,14; N: 26,83. Gef.: C: 60,12; H: 4,04; N: 24,82.

TPP2

Für die Polymerisation wurden 0,10 g (0,54 mmol) Cyanurchlorid, 0,19 g (0,54 mmol) Tris(4-aminophenyl)triazin, 0,92 ml (5,42 mmol) Diisopropylethylamin und 32 ml THF verwendet. Es wurde ein graues Produkt erhalten (0,05 g).

IR (cm ⁻¹):	3387 (br), 1598 (m), 1566 (m), 1505 (w), 1466 (s), 1426 (w), 1403 (m), 1351 (s), 1310 (w), 1277 (w), 1228 (m), 1146 (m), 1115 (w), 1014 (w), 984 (m), 942 (w), 942 (w), 860 (m), 809 (s), 797 (s), 517 (s).
¹³ C-CP-MAS NMR	δ (ppm) = 170,0 (Triazin), 163,5 (C _{Triazin} -NH), 149,9 (C-NH ₂), 130,6-118,3 (Aryl).
¹⁵ N-CP-MAS NMR	δ (ppm) = -133,1 (Triazin), -160,3, -190,2, -263,5 (NH).
EA (%):	Kalk.: C: 67,12,18; H: 3,52; N: 29,35. Gef.: C: 55,79; H: 3,65; N: 25,35.

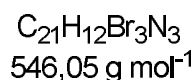
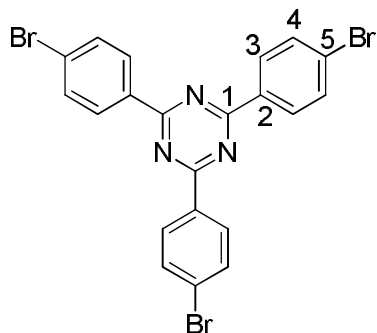
TPP3

Für die Polymerisation wurden 0,10 g (0,54 mmol) Cyanurchlorid, 0,09 g (0,81 mmol) *p*-Phenylendiamin, 0,92 ml (5,42 mmol) Diisopropylethylamin und 21 ml THF verwendet. Es wurde ein graues Produkt erhalten (0,04 g).

IR (cm ⁻¹):	3385 (br), 1552 (m, br), 1484 (s, br), 1396 (s), 1334 (s), 1301 (w), 1209 (s), 1178 (w), 1014 (w), 983 (s), 938 (w), 825(m), 796 (s), 508 (s).
¹³ C-CP-MAS NMR	δ (ppm) = 164,3 (C _{Triazin} -NH), 153,8 (C-NH ₂), 134,3-119,9 (Aryl).
¹⁵ N-CP-MAS NMR	δ (ppm) = -164,8, -198,0, -268,5 (NH).
EA (%):	Kalk.: C: 54,27; H: 3,54; N: 42,19. Gef.: C: 52,66; H: 4,65; N: 25,04.

7.2.5. Monomersynthese

2,4,6-Tris(4-bromphenyl)-1,3,5-triazin



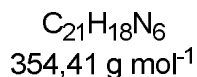
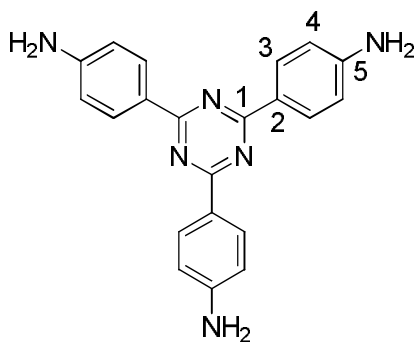
Es wurden 200 ml trockenes Chloroform vorgelegt und mit einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden vorsichtig unter Rühren 20,00 g (133,3 mmol, 2 Äq.) Trifluormethansulfonsäure zugegeben. Anschließend wurden 12,13 g (66,6 mmol, 1 Äq.) 4-Brombenzonitril hinzugefügt und die Mischung für 1 h bei 0 °C gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 24 h gerührt. Nach der Zugabe von 100 ml Wasser war die Entstehung eines weißen Feststoffes zu beobachten. Die Suspension wurde 2 h gerührt, der entstandene Feststoff wurde filtriert und mit Wasser mehrmals gewaschen. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt in Toluol umkristallisiert. Es wurde ein weißer Feststoff erhalten. (5,72 g, 10,5 mmol, 16 %).

IR (cm⁻¹): 1590 (s), 1578 (vs), 1540 (m), 1512 (m), 1484 (m), 1400 (m), 1368 (m), 1352 (s), 1171 (w), 1066 (m), 1008 (s), 842 (m), 802(vs).

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8,63 (d, 6 H, H-3, H3'), 7,73 (d, 6 H, H-4, H4').

EA (%): Kalk.: C: 46,19; H: 2,22 ; N: 7,70.

Gef.: C: 45,35; H: 1,92; N: 7,82.

2,4,6-Tris(4-amino)-1,3,5-triazin

Unter Argonatmosphäre wurden 0,60 g (1,0 mmol, 0,1 Äq.) $\text{Pd}(\text{dba})_2$ vorgelegt und in 3,09 ml (1,0 mmol, 0,1 Äq.) $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ und 80 ml Toluol suspendiert. Anschließend wurden 34,63 ml (34,7 mmol, 3,3 Äq.) Lithiumbistrimethylsilylamid und 5,69 g (10,5 mmol, 1 Äq.) 2,4,6-Tris(4-bromphenyl)-1,3,5-triazin zugeführt. Die Suspension wurde für 2 Tage bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlung des Gemisches wurden 100 ml 1 M HCl zugegeben. Das Entstehen eines gelben Feststoffs war zu beobachten. Nach Zugabe von 50 ml Wasser und 50 ml Et_2O wurde der Katalysator filtriert und das Filtrat mit Et_2O gewaschen. Zur wässrigen Phase wurden 1 M NaOH gegeben bis der pH-Wert den basischen Bereich erreichte und ein Niederschlag zu erkennen war. Dieser wurde filtriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt in *N*-Methylpyrrolidon umkristallisiert. Die Trocknung des Produktes erfolgte im Hochvakuum bei einer Temperatur von 150 °C. (2,72 g, 7,6 mmol, 72 %).

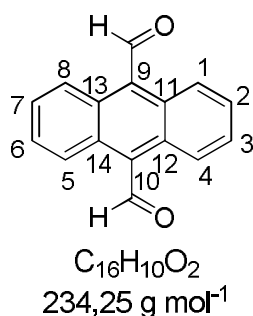
IR (cm^{-1}): 3460 (w), 3377(m), 3317(m), 3206 (m), 1632(m), 1604(s), 1575 (m), 1492 (vs), 1428 (s), 1363 (vs), 1293 (s), 1177 (s), 1146 (s), 1127 (m), 850 (w), 810 (vs).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8,51 (d, 6 H, H-3, H-3'), 6,82 (d, 6 H, H-4, H-4'); 5,34 (s, 6 H, NH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 169,9 (C-1), 153,4 (C-5), 130,6 (C-3/C-3'), 123,3 (C-2), 113,6 (C-4/C-4').

EA (%): Kalk.: C: 71,17; H: 5,12 ; N: 23,71.

Gef.: C: 69,50; H: 4,97; N: 21,75.

9, 10- Anthracenedicarbaldehyd

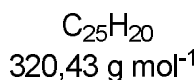
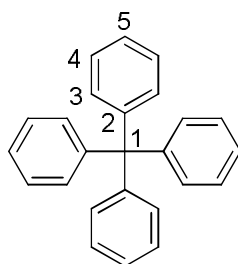
Eine Suspension aus 4,77 g (13,0 mmol, 1 Äq.) 9,10-Dibromanthracen in Diethylether wurde auf -78 °C abgekühlt. Unter Rühren wurde bei dieser Temperatur 17,9 ml (1,6 M in Hexan, 28,6 mmol, 2,2 Äq.) *n*-Buthyllithium zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde bei -78 °C für 30 min gerührt und anschließend langsam auf RT erwärmt. Nach einer weiteren 1 h wurde die Suspension ein weiteres Mal auf -78 °C abgekühlt. Tropfenweise wurden 4,0 ml (52,0 mmol, 4 Äq.) Dimethylformamid zugegeben und die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach der Zugabe von ca. 20 ml Wasser wurde der Niederschlag filtriert und erneut mehrmals mit Wasser gewaschen. Der entstandene orange Feststoff wurde in Dimethylsulfoxid umkristallisiert. Es wurden orange Nadeln erhalten (1,55g, 6.6 mmol, 51 %).

IR (cm⁻¹): 1670 (s), 1541 (w), 1524 (m), 1483 (w), 1439 (m), 1392 (w), 1344 (m), 1275 (m), 1247 (m), 1178 (s), 1164 (s), 1044 (m), 1017 (s), 954 (w), 888 (m), 798 (w), 728 (s).

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 11,47 (s, 2 H, -CHO), 8,80 (dd, J = 6,9; 3,3 Hz, 4 H, H-1, H-4, H-8, H-5), 7,78 (dd, J= 6,9, 3,3 Hz, 4 H, H-2, H-3, H-7, H-8).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 194,3 (-CHO), 131,6 (C-9), 130,1 (C-11, C-12, C-13, C-14), 128,4 (C-2, C-3, C-6, C-7), 124,2 (C-1, C-4, C-5, C-8).

EA (%): Kalk.: C: 82,04; H: 4,43.
Gef: C: 76,31; H: 3,96.

Tetraphenylmethan

Es wurden 5,00 g (17,94 mmol, 1 Äq.) Triphenylchlormethan mit 4,48 ml (49,16 mmol, 2,7 Äq.) Anilin versetzt und auf 220 °C erhitzt. Die Temperatur wurde für ca. 5 min. gehalten bis die Lösung erstarrte. Der entstandene Feststoff wurde zerkleinert und mit 20 ml HCl (2 N) und 20 ml Methanol versetzt. Die Suspension wurde 10 min refluxiert und anschließend wurde der Feststoff filtriert und mit Ethanol versetzt. Die Suspension wurde auf -10 °C abgekühlt und 5,5 ml konz. H₂SO₄ zugegeben. Anschließend wurde 3,57 ml (26,55 mmol, 1,5 Äq.) Isopentylnitrit zugetropft für 1 h gerührt. Nach Zugabe von 10,64 ml (0,2 mol, 11,3 Äq.) 50 %iger Phosphinsäure bei -10 °C wurde die Mischung zum Sieden erhitzt. Die Reaktion wurde abgebrochen, nachdem keine Stickstoffentwicklung mehr zu erkennen war (ca. 2 h). Der Feststoff wurde filtriert und mit DMF, Wasser und Ethanol gewaschen. Es wurde ein beige-farbener Feststoff erhalten (5.05 g, 15.75 mmol, 87 %).

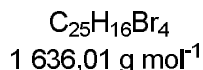
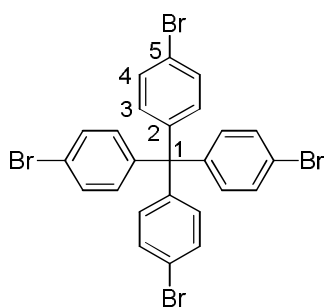
IR (cm⁻¹): 3083 (w), 3057 (w), 3028 (w), 1592 (m), 1490 (m), 1444(m), 1183 (m), 1083 (w), 1034 (m), 1001 (w), 891 (w), 765 (s), 749 (s), 700 (s), 633 (s), 620 (w), 525 (m), 492 (m).

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 7,20-7,08 (m, 20 H, Ar-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 147,0 (C-2), 131,4 (C-3), 127,7 (C-4), 126,3 (C-5), 63,9 (C-1).

EA (%): Kalk.: C: 93,71; H: 6,29.

Gef: C: 90,52; H: 6,17.

Tetrakis(4-bromphenyl)methan

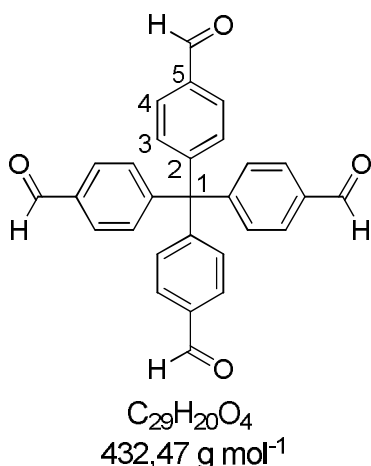
In einem eisbadgekühlten Kolben wurden 1,5 g (4,68 mmol, 1 Äq.) Tetraphenylmethan vorgelegt. Zum Feststoff wurden tropfenweise 4,83 ml (93,6 mmol, 20 Äq.) Brom hinzugegeben. Dabei war darauf zu achten, dass das entstehende HBr mit einer wässrigen NaOH-Lösung neutralisiert wurde. Nach einer 30-minütigen Reaktionszeit wurde die Reaktionslösung mit einem Trockeneis/Isopropanolbad auf -78°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde langsam Ethanol zugetropft und 6 h gerührt. Zu der auf Raumtemperatur erwärmten Suspension wurde zur Neutralisation wässrige Natriumbisulfit-Lösung gegeben. Der Feststoff wurde filtriert und mit Wasser mehrmals gewaschen. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt in Chloroform/Ethanol (1:1) umkristallisiert. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten. (1,82 g, 2,9 mmol, 62 %)

IR (cm^{-1}): 1477 (s), 1395 (m), 1186 (w), 1077 (s), 1007 (s), 948 (w), 911 (w), 833 (w), 809 (s), 753 (w), 531 (w), 507 (s).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 7,40 (d, $J = 8.7\text{ Hz}$, 8 H, H-3), 7,02 (d, $J = 8.7\text{ Hz}$, 8 H, H-4).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 144,7 (C-2), 132,7 (C-3), 131,3 (C-4), 121,1 (C-5), 63,9 (C-1).

EA (%): Kalk.: C: 47,21; H: 2,54
Gef.: C: 41,89; H: 2,11.

Tetrakis(4-formylphenyl)methan

Es wurden 1,82 g (2,9 mmol, 1 Äq.) Tetrakis(4-bromphenyl)methan in 150 ml THF gelöst und die Lösung mit einem Trockeneis/Isopropanolbad auf -78° C abgekühlt. Dazu wurden langsam 16,25 ml (1,6 M in Hexan, 26,0 mmol, 9 Äq.) *n*-Butyllithium zugetropft. Bei dieser Temperatur wurde die Reaktionslösung 30 min gerührt. Danach wurden 4,21 ml (51,5 mmol, 18 Äq.) Dimethylformamid zugegeben, für 3 h bei -78° C gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach der Zugabe von 40 ml 1 M HCl klarte die Lösung auf und es entstanden zwei Phasen. Die organische Phase wurde mit Wasser und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel wurde unter reduziertem Druck entfernt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (Aceton:*n*-Hexan 1:1). Als Produkt wurde ein gelbes Pulver erhalten. (0,55 g, 1,3 mmol, 44,8 %).

R_f: 0,4 (Aceton/*n*-Hexan 1:1)

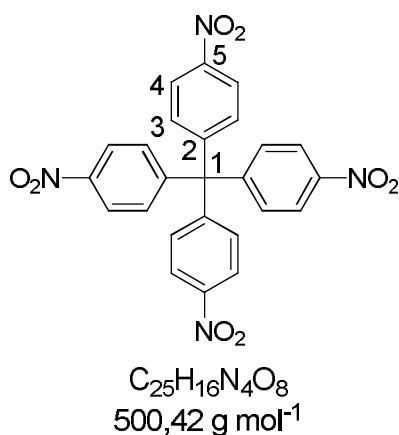
IR (cm⁻¹): 3544 (w), 3370 (w), 2841 (w), 2741 (w), 1692 (s), 1597 (s), 1572 (s), 1419 (w), 1389 (m), 1312 (m), 1212 (s), 1166 (s), 1012 (m), 806 (s).

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 10,02 (s, 4 H, -CHO), 7,85 (d, J = 8,4 Hz, 8 H, H-3), 7,44 (d, J = 8,4 Hz, 8 H, H-4).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 191,6 (-CHO), 151,3(C-2), 135,10 (C-5), 131,4 (C-3), 129,9 (C-4), 67,3 (C-1).

EA (%): Kalk.: C: 80,54; H: 4,66

Gef.: C: 75,00; H: 5,54.

Tetra(*p*-nitrophenyl)methan

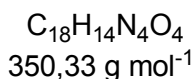
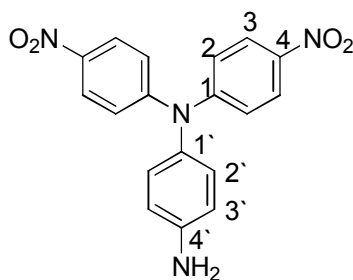
In einem auf -10°C gekühlten Kolben wurden 10,8 ml (261,1 mmol, 42 Äq.) HNO_3 vorgelegt. Dazu wurde bei dieser Temperatur portionsweise 2,00 g (6,2 mmol, 1 Äq.) Tetraphenylmethan zugegeben. Anschließend wurden noch 3,40 ml (36,0 mmol, 6 Äq.) Acetanhydrid und 7,00 ml (122,2 mmol, 20 Äq.) konz. Essigsäure langsam zugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für ca. 1 h bei 0°C im Eisbad gerührt. Nach Ablauf dieser Reaktionszeit wurden nochmals 14 ml konz. Essigsäure zugegeben. Der entstandene Feststoff wurde filtriert und mehrmals mit konz. Essigsäure und Wasser gewaschen. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt in DMF umkristallisiert. Es wurden gelb-orange Kristalle als Produkt erhalten (1,30 g, 2,60 mmol, 42 %).

IR (cm^{-1}): 3110 (w), 3081 (w), 1738 (w), 2741 (m), 1604 (m), 1589 (m), 1510 (s), 1491 (m), 1414 (w), 1341 (s), 1291 (m), 1230 (w), 1216 (w), 1187 (w), 1108 (m), 1012 (m), 835 (s), 755 (m), 743 (s), 709 (s), 680 (m).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ (ppm) = 8,22 (d, 8 H, H-4/H-6, $J = 8,9 \text{ Hz}$), 7,61 (d, 8 H, H-3/H-7, $J = 8,9 \text{ Hz}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): δ (ppm) = 151,5 (C-2), 146,6 (C-5), 132,0 (C-3), 124,3 (C-4), 65,8 (C-1).

EA (%): Kalk.: C: 60,00; H: 3,22 ; N: 11,20.
Gef.: C: 59,94; H: 3,31; N: 11,34.

***N,N*-Bis(4-nitrophenyl)1,4-phenyldiamin**

Es wurden 1,08 g (10,0 mmol, 1 Äq.) 1,4-Phenylendiamin in 50 ml DMSO gelöst und anschließend 2,82 g (20,0 mmol, 2 Äq.) 4-Fluoronitrobenzol dazugegeben. Nach der Zugabe von 5,53 g (40,0 mmol, 4 Äq.) Kaliumcarbonat wurde die Reaktionslösung 2 Tage unter Rückfluss gerührt. Durch die Zugabe von Wasser, war die Bildung eines Feststoffes zu erkennen. Nach dem Filtrieren wurde der Feststoff mit Essigsäureanhydrid mehrmals gewaschen. Das Filtrat wurde dreimal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und anschließend mit MgSO_4 getrocknet. Das Lösemittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und bei 150 °C im Hochvakuum getrocknet. Weitere Aufreinigungsschritte waren nicht nötig. Es wurde ein dunkelrotes Pulver erhalten (2,21 g, 7,6 mmol, 76,1 %).

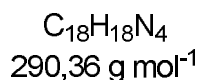
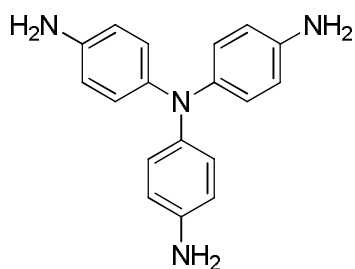
IR (cm^{-1}): 3472 (w), 3380 (w), 3105 (w), 3072 (w), 1620 (m), 1600 (m), 1576 (s), 1511 (w), 1489 (s), 1338 (m), 1324 (m), 1307 (m), 1261 (s), 1178 (s), 1107 (s), 1006 (w), 917 (w), 836 (s), 748 (s), 723 (m), 624 (s), 679 (w), 626 (w), 586 (w), 541 (s).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ (ppm) = 8,16 (d, 4 H, H-3/H-5, $J = 9,3$ Hz), 7,18 (d, 4 H, H-2/H-6, $J = 9,3$ Hz), 6,92 (d, 4 H, H-3'/H-5', $J = 8,7$ Hz), 6,68 (d, 4H, H-2'/H-6', $J = 8,7$ Hz), 5,47 (d, 2H, NH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): δ (ppm) = 152,4 (C-1), 148,9 (C-4'), 141,7 (C-4), 132,4 (C-1'), 129,3 (C-2'), 125,9 (C-2), 121,8 (C-3), 115,6 (C-3').

EA (%): Kalk.: C: 61,71; H: 4,03; N: 15,99.

Gef.: C: 61,41; H: 4,1; N: 15,75.

Tris(4-aminophenyl)amin

Zu einer Lösung aus 1,20 g (3,4 mmol, 1 Äq.) *N,N*-Bis(4-nitrophenyl)-1,4-diamin in 60 ml THF/Ethanol (2:1) wurden 0,09 g (10 wt%) Pd/C zugegeben. Anschließend wurde die Mischung mit 0,90 ml (18,5 mmol, 5 Äq.) Hydrazin Monohydrat versetzt und unter Rückfluss 24 h gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Feststoff abfiltriert und mit heißem Ethanol gewaschen. Das Filtrat wurde bis zur Trockene gezogen und das Rohprodukt in Ethanol umkristallisiert. Es wurde ein silberfarbener Feststoff erhalten. (0,79 g, 2,72 mmol, 80 %)

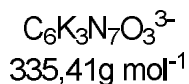
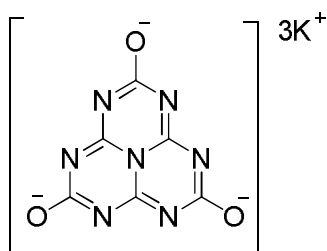
IR (cm^{-1}): 3404 (m), 3335 (m), 3205 (w), 3032 (w), 3002 (w), 1615 (m), 1496 (s), 1327 (m), 1255 (s), 1173 (w), 1120 (w), 1081 (w), 1009 (w), 911 (w), 824 (s), 719 (w), 565 (w), 502 (s)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ (ppm) = 6,59 (d, 6 H, H-3, $J = 8.5$ Hz), 6,43 (d, 6 H, H-2, $J = 8.6$ Hz), 4,72 (s, 6 H, NH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): δ (ppm) = 143,7 (C-4), 139,1 (C-1), 124,5 (C-2), 115,2 (C-3).

EA (%): Kalk.. C: 74,46; H: 6,25; N: 19,30.

Gef: C: 74,18; H: 6,30; N: 19,12.

Kaliumcyamelurat

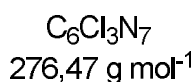
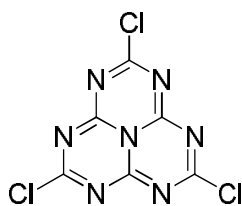
Es wurden 25,00 g (120,0 mmol, 1 Äq.) Melon fein gemörstert und in einem Kolben vorgelegt. Nach der Zugabe von 0,50 ml (2,5 M, 1,2 mmol, 10,5 Äq.) KOH-Lösung wurde die Lösung unter Rückfluss für 24 h gerührt. Nachdem heiß filtriert und mit Aceton/Ethanol gewaschen wurde, erfolgte das Auskristallisieren des Feststoffes mit Hilfe einer Kühlung mit einem Eisbad. Das Rohprodukt wurde in Aceton/Wasser (1:1) umkristallisiert und anschließend bei 100 °C im Vakuum getrocknet (35 g, 104,4 mmol, 87 %).

IR (cm⁻¹): 1663 (w), 1643 (s), 1612 (w), 1586 (w), 1514 (s), 1468 (s, br), 1401 (m), 1149 (s), 959 (w), 833 (m), 812(s), 781 (m), 648 (m).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 169,0 (CN₂), 156,7 (CN₃).

Elem. Analyse (%): Kalk.: C, 21,30; N, 29,00; H, 0.08.

Gef.: C, 21,55; N, 30,37; H, 0,18

2,5,8-Trichloro-s-heptazin

Unter Schutzgas wurden 3,00 g (8,9 mmol, 1 Äqu.) Kaliumcyamelurat und 6,51 g (31,1 mmol, 3,5 Äqu.) Phosphorpentachlorid eingewogen und in 120 ml 1,2-Dichlorbenzol suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei 150 °C gerührt, wobei im Laufe der Reaktion eine Gelbfärbung zu beobachten war. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das entstandene POCl₃ über eine Destillationsbrücke abdestilliert. Anschließend wurde das überschüssige Lösemittel unter verminderten Druck abgezogen. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgte über eine Soxhlet

Extraktion mit trockenem Toluol für 3 Tage. Nach dem Einengen der Lösung bis zur Trockene wurde der entstandene Feststoff bei 100 °C unter vermindertem Druck getrocknet. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

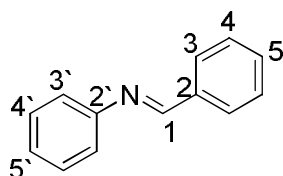
IR (cm⁻¹): 1599 (s), 1499 (s), 1292 (s), 1191 (s), 1087 (m), 937 (s), 821 (s), 646 (m).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 173,3 (C-Cl), 158,5 (CN₃).

Elem. Analyse (%): Kalk.: C: 26,07; N: 35,46.

Gef.: C: 28,03; N: 35,21.

Benzylidenanilin (Modellsubstanz Imin)



C₁₃H₁₁N
181,23 g mol⁻¹

Es wurden 5 g (47,1 mmol, 1 Äq.) Benzaldehyd und 4,3 ml (47,1 mmol, 1 Äq.) Anilin in 200 ml DMSO gelöst. Die Reaktionslösung wurde für 24 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck abgezogen. Weitere Aufreinigungsschritte wurden nicht durchgeführt (7.24 g, 40.0 mmol, 85 %).

IR (cm⁻¹): 3059 (w), 2888(w), 1623 (s), 1589 (s), 1575 (s), 1482 (s), 1449 (s), 1365 (m), 1314 (w), 1190 (s), 1170 (s), 1072 (s), 1021 (m), 986 (m), 976 (s), 921 (m), 904 (s), 865 (s), 753 (s), 690 (s).

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 8,62 (s, 1 H, -CH=N), 7,98-7,96 (m, 2 H, Ar-H), 7,57-7,51 (m, 3 H, Ar-H), 7,45-7,42 (m, 2 H, Ar-H), 7,30-7,25 (m, 3 H, Ar-H).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 161,2 (C-1), 151,9 (C-6), 136,4 (C-2), 131,9 (C-5), 129,7 (C-3), 129,3 (C-4'), 129,2 (C-4), 126,5 (C-5'), 121,5 (C-3').

¹⁵N-CP-MAS NMR δ (ppm) = 13,5 (Imin).

Elem. Analyse (%): Kalk.: C: 71,17; H: 5,12 ; N: 23,71.

Gef: C: 69.50; H: 4.97; N: 21.75.

Kapitel 8

Literaturverzeichnis

- (1) Patel, H. A.; Je, S. H.; Park, J.; Jung, Y.; Coskun, A.; Yavuz, C. T. Directing the structural features of N₂ phobic nanoporous covalent organic polymers CO₂ for capture and separation. *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 772–780.
- (2) Patel, H. A.; Je, S. H.; Park, J.; Chen, D. P.; Jung, Y.; Yavuz, C. T.; Coskun, A. Unprecedented high temperature CO₂ selectivity in N₂-phobic nanoporous covalent organic polymers. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, ncomms2359, 8 pp.
- (3) Li, J.-R.; Ma, Y.-G.; McCarthy, M. C.; Sculley, J.; Yu, J.-M.; Jeong, H.-K.; Balbuena, P. B.; Zhou, H.-C. Carbon dioxide capture related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1791–1823.
- (4) Yu, K. M. K.; Curcic, I.; Gabriel, J.; Tsang, S. C. E. Recent advances CO₂ capture and utilization. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 893–899.
- (5) Orr, J. Franklin M. CO₂ capture and storage: are we ready?. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 449–458.
- (6) Haszeldine, R. S. Carbon capture and storage: How green can black be?. *Science (Washington, DC, U. S.)* **2009**, *325*, 1647–1652.
- (7) Lu, X.; Jin, D.; Wei, S.; Wang, Z.; An, C.; Guo, W. Strategies to enhance CO₂ capture and separation based on engineering adsorbent materials. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 12118–12132.
- (8) D'Alessandro, D. M.; Smit, B.; Long, J. R. Carbon dioxide capture: Prospects for new materials. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 6058–6082.
- (9) Javier García-Martínez, K. L. *Mesoporous Zeolites: Preparation, Characterization and Applications*; John Wiley & Sons, 2015, 2015.
- (10) Eide, L. I.; Bailey, D. W. Precombustion de-carbonization processes. *Oil Gas Sci. Technol* **2005**, *60*, 475–484.
- (11) Bae, Y.-S.; Snurr, R. Q. Development and evaluation of porous materials for carbon dioxide separation and capture. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 11586–11596, S11586/1–S11586/14.
- (12) Rufford, T. E.; Smart, S.; Watson, G. C. Y.; Graham, B. F.; Boxall, J.; Costa, J. C. Diniz da; May, E. F. The removal of CO₂ and N₂ from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies. *J. Pet. Sci. Eng.* **2012**, *94–95*, 123–154.
- (13) Yu, C.-H.; Huang, C.-H.; Tan, C.-S. A review of CO₂ capture by absorption and adsorption. *Aerosol Air Qual. Res.* **2012**, *12*, 745–769.
- (14) Dawson, R.; Cooper, A. I.; Adams, D. J. Chemical functionalization strategies for carbon dioxide capture in microporous organic polymers. *Polym. Int.* **2013**, *62*, 345–352.
- (15) Vogiatzis, K. D.; Mavrandonakis, A.; Kloppe, W.; Froudakis, G. E. Ab initio study of the interactions CO₂ and N-containing organic heterocycles. *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 374–383.
- (16) Lu, A.-H.; Hao, G.-P. Porous materials for carbon dioxide capture. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A: Inorg. Chem.* **2013**, *109*, 484–503.
- (17) Hardie, S. M. L.; Garnett, M. H.; Fallick, A. E.; Rowland, A. P.; Ostle, N. J. Carbon dioxide capture using a zeolite molecular sieve sampling system for isotopic studies (¹³C and ¹⁴C) respiration. *Radiocarbon* **2005**, *47*, 441–451.

- (18) Brandani, F.; Ruthven, D. M. The effect of water on the adsorption of CO₂ and C₃H₈ on Type X Zeolites. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 8339–8344.
- (19) Xu, C.; Hedin, N. Microporous adsorbents for CO₂ capture - a case for microporous polymers?. *Mater. Today (Oxford, U. K.)* **2014**, *17*, 397–403.
- (20) Ren, S.; Dawson, R.; Laybourn, A.; Jiang, J.; Khimyak, Y.; Adams, D. J.; Cooper, A. I. Functional conjugated microporous polymers: from 1,3,5-benzene to 1,3,5-triazine. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 928–934.
- (21) S. Lowell, M. T. J. Shields M. A. Thomas. *Characterization of Porous Solids and Powder: Surface Area, PoreSize and Density*; Springer, The Netherlands, 2004.
- (22) Thommes, M. Physical adsorption characterization of nanoporous materials. *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 1059–1073.
- (23) Cohan, L. H. Sorption hysteresis and the vapor pressure of concave surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 433–5.
- (24) Cohan, L. H. Hysteresis and the capillary theory of adsorption of vapors. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 98–105.
- (25) Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. Reporting physisorption data gas/solid systems with special reference to determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–19.
- (26) Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361–1402.
- (27) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–19.
- (28) Walton, K. S.; Snurr, R. Q. Applicability of the BET method for determining surface areas of microporous metal-organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8552–8556.
- (29) Rouquerol, J.; Llewellyn, P.; Rouquerol, F. Is BET equation applicable to microporous adsorbents?. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *160*, 49–56.
- (30) Bärwinkel, K. *Persönliche Mitteilung*; Universität Bayreuth, Anorganische Chemie III.
- (31) Scott M. Auerbach, P. K. D. Kathleen A. Carrado. *Handbook of Zeolite Science and Technology*; Marcel Dekker Inc, 2003.
- (32) Lippens, B. C.; Boer, J. H. de. Pore systems in catalysts. V. The t-method. *J. Catal.* **1965**, *4*, 319–23.
- (33) Horvath, G.; Kawazoe, K. Method for the calculation calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. *J. Chem. Eng. Jpn.* **1983**, *16*, 470–5.
- (34) Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373–80.
- (35) Landers, J.; Gor, G. Y.; Neimark, A. V. Density functional theory methods for characterization porous materials. *Colloids Surf., A* **2013**, *437*, 3–32.
- (36) Neimark, A. V.; Lin, Y.; Ravikovitch, P. I.; Thommes, M. Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro- and mesoporous carbons. *Carbon* **2009**, *47*, 1617–1628.
- (37) Myers, A. L.; Prausnitz, J. M. Thermodynamics mixed-gas adsorption. *AIChE J.* **1965**, *11*, 121–7.
- (38) Walton, K. S.; Sholl, D. S. Predicting multicomponent adsorption: 50 Years of the ideal adsorbed solution theory. *AIChE J.* **2015**, *61*, 2757–2762.
- (39) Cessford, N. F.; Seaton, N. A.; Duren, T. Evaluation of the ideal adsorbed solution theory as a tool for the design of metal-organic framework materials. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 4911–4921.

- (40) F. Rouquerol, K. S. J. Rouquerol. *Adsorption by Powder and Porous Solids*; Academic Press, London, 1999.
- (41) Laws, D. D.; Bitter, H.-M. L.; Jerschow, A. Solid state NMR spectroscopic methods in chemistry. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3096–3129.
- (42) Duer, M. J. *Solid state NMR spectroscopy principles and applications*; Wiley-Blackwell, 2001.
- (43) Levitt, M. H. *Spin dynamics basics of nuclear magnetic resonance— 2nd ed.*; John Wiley & Sons Ltd, 2008.
- (44) Dawson, R.; Cooper, A. I.; Adams, D. J. Nano porous organic polymer networks. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 530–563.
- (45) Jiang, J.-X.; Cooper, A. I. Microporous organic polymers: design, synthesis, and function. *Top. Curr. Chem.* **2010**, *293*, 1–33.
- (46) Zhu, X.; Mahurin, S. M.; An, S.-H.; Do-Thanh, C.-L.; Tian, C.; Li, Y.; Gill, L. W.; Hagaman, E. W.; Bian, Z.; Zhou, J.-H.; Hu, J.; Liu, H.; Dai, S. Efficient CO₂ capture by a task-specific porous organic polymer bifunctionalized with carbazole and triazine groups. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2014**, *50*, 7933–7936.
- (47) Liu, G.; Wang, Y.; Shen, C.; Ju, Z.; Yuan, D. A facile synthesis of microporous organic polymers for efficient gas storage and separation. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 3051–3058.
- (48) Jiang, M.-Y.; Wang, Q.; Chen, Q.; Hu, X.-M.; Ren, X.-L.; Li, Z.-H.; Han, B.-H. Preparation and gas uptake of microporous organic polymers based on binaphthalene-containing spirocyclic tetraether. *Polymer* **2013**, *54*, 2952–2957.
- (49) Bunz, U. H. F.; Seehafer, K.; Geyer, F. L.; Bender, M.; Braun, I.; Smarsly, E.; Freudenberg, J. Porous polymers based on aryleneethynylene building blocks. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 1466–1496.
- (50) Pandey, P.; Farha, O. K.; Spokoyny, A. M.; Mirkin, C. A.; Kanatzidis, M. G.; Hupp, J. T.; Nguyen, S. B. T. A "click"-based porous organic polymer from tetrahedral building blocks. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1700–1703.
- (51) Muller, T.; Braese, S. Click chemistry finds its way into covalent porous organic materials. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 11844–11845.
- (52) Feng, X.; Ding, X.; Jiang, D. Covalent organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6010–6022.
- (53) Cote, A. P.; Benin, A. I.; Ockwig, N. W.; O'Keeffe, M.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M. Porous, crystalline, covalent organic frameworks. *Science (Washington, DC, U. S.)* **2005**, *310*, 1166–1170.
- (54) El-Kaderi, H. M.; Hunt, J. R.; Mendoza-Cortes, J. L.; Cote, A. P.; Taylor, R. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Designed synthesis of 3D covalent organic frameworks. *Science* **2007**, *316*, 268–272.
- (55) Ding, S.-Y.; Wang, W. Covalent organic frameworks (COFs): From design applications. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 548–568.
- (56) Bunck, D. N.; Dichtel, W. R. Internal functionalization of three-dimensional covalent organic frameworks. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 1885–1889, S1885/1–S1885/42.
- (57) Dalapati, S.; Jin, S.; Gao, J.; Xu, Y.; Nagai, A.; Jiang, D. AnAzineLinkedCovalentOrganicFramework. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17310–17313.
- (58) Li, Z.; Zhi, Y.; Feng, X.; Ding, X.; Zou, Y.; Liu, X.; Mu, Y. An azine- linked covalent organic framework: Synthesis, characterization and efficient gas storage. *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 12079–12084.
- (59) Stegbauer, L.; Schwinghammer, K.; Lotsch, B. V. A hydrazone-based covalent organic framework for photocatalytic hydrogen production. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2789–2793.

- (60) Uribe-Romo, F. J.; Doonan, C. J.; Furukawa, H.; Oisaki, K.; Yaghi, O. M. Crystalline covalent organic frameworks with hydrazone linkages. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11478–11481.
- (61) Bunck, D. N.; Dichtel, W. R. Bulk synthesis exfoliated two-dimensional polymers using hydrazone-linked covalent organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14952–14955.
- (62) Guo, J.; Xu, Y.; Jin, S.; Chen, L.; Kaji, T.; Honsho, Y.; Addicoat, M. A.; Kim, J.; Saeki, A.; Ihee, H.; Seki, S.; Irie, S.; Hiramoto, M.; Gao, J.; Jiang, D. Conjugated organic framework with three-dimensionally ordered stable structure and delocalized π clouds. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 3736/1–3736/8.
- (63) Uribe-Romo, F. J.; Hunt, J. R.; Furukawa, H.; Klock, C.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. A crystalline imine linked 3-D porous covalent organic framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4570–4571.
- (64) Rabbani, M. G.; Sekizkardes, A. K.; Kahveci, Z.; Reich, T. E.; Ding, R.; El-Kaderi, H. M. A 2D mesoporous imine-linked covalent organic framework for high pressure gas storage applications. *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 3324–3328.
- (65) Zhang, Y.-B.; Su, J.; Furukawa, H.; Yun, Y.; Gandara, F.; Duong, A.; Zou, X.; Yaghi, O. M. Single crystal structure of a covalent organic framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16336–16339.
- (66) Huang, N.; Krishna, R.; Jiang, D. Tailor-Made pore surface engineering in covalent organic frameworks: Systematic functionalization for performance screening. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7079–7082.
- (67) Kaleeswaran, D.; Vishnoi, P.; Murugavel, R. [3+3] Imine and β -ketoenamine tethered fluorescent covalent-organic frameworks for CO₂ uptake and nitroaromatic sensing. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7159–7171.
- (68) Pena Ruigomez, A. de la; Rodriguez-San-Miguel, D.; Stylianou, K. C.; Cavallini, M.; Gentili, D.; Liscio, F.; Milita, S.; Roscioni, O. M.; Ruiz-Gonzalez, M. L.; Carbonell, C.; MasPOCH, D.; Mas-Balleste, R.; Segura, J. L.; Zamora, F. Direct on-surface patterning of a crystalline laminar covalent organic framework synthesized at room temperature. *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 10666–10670.
- (69) Chen, X.; Addicoat, M.; Jin, E.; Zhai, L.; Xu, H.; Huang, N.; Guo, Z.; Liu, L.; Irie, S.; Jiang, D. Locking covalent organic frameworks with hydrogen bonds: General remarkable effects on crystalline structure, physical properties, and photochemical activity. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3241–3247.
- (70) Beaudoin, D.; Maris, T.; Wuest, J. D. Constructing monocrystalline covalent organic networks by polymerization. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 830–834.
- (71) Katekomol, P.; Roeser, J.; Bojdys, M.; Weber, J.; Thomas, A. Covalent triazine frameworks prepared from 1,3,5-Tricyanobenzene. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1542–1548.
- (72) Kuhn, P.; Antonietti, M.; Thomas, A. Porous, covalent triazine-based frameworks prepared by ionothermal synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3450–3453.
- (73) Bojdys, M. J.; Jeromenok, J.; Thomas, A.; Antonietti, M. Rational extension of the family I ayere, covalent, triazine-based frameworks with regular porosity. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2010**, *22*, 2202–2205.
- (74) Ren, S.; Bojdys, M. J.; Dawson, R.; Laybourn, A.; Khimyak, Y. Z.; Adams, D. J.; Cooper, A. I. Porous, fluorescent, covalent triazine-based frameworks via room temperature and microwave-assisted synthesis. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2012**, *24*, 2357–2361.
- (75) Weber, J.; Su, Q.; Antonietti, M.; Thomas, A. Exploring polymers of intrinsic microporosity - microporous, soluble polyamide and polyimide. *Macromol Rapid Commun* **2007**, *28*, 1871–1876.

-
- (76) Fang, Q.; Zhuang, Z.; Gu, S.; Kaspar, R. B.; Zheng, J.; Wang, J.; Qiu, S.; Yan, Y. Designed synthesis of large-pore crystalline polyimide covalent organic frameworks. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4503.
- (77) Chen, W.; Yan, W.; Wu, S.; Xu, Z.; Yeung, K. W. K.; Yi, C. Preparation and properties of novel triphenylpyridine -containing hyperbranched polyimides derived from 2,4,6-Tris(4-aminophenyl)pyridine under microwave irradiation. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 1803–1813.
- (78) Kim, H.; Choi, T.; Cha, M. C.; Chang, J. Y. Preparation of a porous polymer catalyst-free dielsalder reaction and its structural modification by post-reaction. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 3646–3653.
- (79) Liebl, M. R.; Senker, J. Microporous functionalized triazine-based polyimides with high CO₂ capture capacity. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 970–980.
- (80) Wang, Z.; Zhang, B.; Yu, H.; Li, G.; Bao, Y. Synthetic control network topology and pore structure in microporous polyimides based on triangular triphenylbenzene and triphenylamine units. *Soft Matter* **2011**, *7*, 5723–5730.
- (81) Li, G.; Wang, Z. Naphthalene- based microporous polyimides adsorption behavior of CO₂ and toxic organic vapors and their separation of other gases. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 24428–24437.
- (82) Liu, L.; Li, P.-Z.; Zhu, L.; Zou, R.; Zhao, Y. Microporous polymelamine network for highly selective CO₂ adsorption. *Polymer* **2013**, *54*, 596–600.
- (83) Makhseed, S.; Samuel, J. Microporous organic polymers incorporating dicarboximide units for H₂ storage and remarkable CO capture. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 13004–13010.
- (84) Farha, O. K.; Spokoyny, A. M.; Hauser, B. G.; Bae, Y.-S.; Brown, S. E.; Snurr, R. Q.; Mirkin, C. A.; Hupp, J. T. Synthesis, properties, and gas separation Studies of robust diimide-based microporous organic polymer. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3033–3035.
- (85) Makhseed, S.; Samuel, J. Imide-linked microporous organic framework polymers for CO₂ adsorption. *Polymer* **2015**, *74*, 144–149.
- (86) McKeown, N. B.; Budd, P. M. Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): organic materials membrane separations, heterogeneous catalysis and hydrogen storage. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 675–683.
- (87) Budd, P. M.; Ghanem, B. S.; Makhseed, S.; McKeown, N. B.; Msayib, K. J.; Tattershall, C. E. Polymers intrinsic microporosity (PIMs): robust, solution-processable, organic nanoporous materials. *Chemical Communications* **2004**, 230–231.
- (88) Weber, J.; Du, N.; Guiver, M. D. Influence intermolecular interactions on the observable porosity in intrinsically microporous polymers. *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2011**, *44*, 1763–1767.
- (89) McKeown, N. B.; Gahnem, B.; Msayib, K. J.; Budd, P. M.; Tattershall, C. E.; Mahmood, K.; Tan, S.; Book, D.; Langmi, H. W.; Walton, A. Towards polymer based hydrogen storage materials: Engineering ultramicroporous cavities within polymers of intrinsic microporosity. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1804–1807.
- (90) Rabbani, M. G.; El-Kaderi, H. M. Synthesis and Characterization of Porous benzimidazole-linked polymers and their performance in small gas storage and selective uptake. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1511–1517.
- (91) Rabbani, M. G.; El-Kaderi, H. M. Template Free Synthesis of a highly porous benzimidazole-linked polymer for CO₂ capture and H₂ storage. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1650–1653.
- (92) Sekizkardes, A. K.; Islamoglu, T.; Kahveci, Z.; El-Kaderi, H. M. Application of pyrene-derived benzimidazole-linked polymers to CO₂ separation under pressure vacuum swing adsorption settings. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 12492–12500.

- (93) Sekizkardes, A. K.; Culp, J. T.; Islamoglu, T.; Marti, A.; Hopkinson, D.; Myers, C.; El-Kaderi, H. M.; Nulwala, H. B. An ultra microporous organic polymer for high performance carbon dioxide capture and separation. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2015**, *51*, 13393–13396.
- (94) Altarawneh, S.; Islamoglu, T.; Sekizkardes, A. K.; El-Kaderi, H. M. Effect acid-catalyzed formation rates of benzimidazole-linked polymers on porosity selective CO₂ capture from gas mixtures. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 4715–4723.
- (95) Ashourirad, B.; Sekizkardes, A. K.; Altarawneh, S.; El-Kaderi, H. M. Exceptional gas adsorption properties by nitrogen-doped porous carbons derived from benzimidazole-linked Polymers. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 1349–1358.
- (96) Zhang, X.; Lu, J.; Zhang, J. Porosity enhancement of carbazolic porous organic frameworks using dendritic building blocks for gas storage and separation. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4023–4029.
- (97) Liu, Y.; Wu, S.; Wang, G.; Yu, G.; Guan, J.; Pan, C.; Wang, Z. Control of porosity of novel carbazole-modified polytriazine frameworks for highly selective separation CO₂-N₂. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 7795–7801.
- (98) Wu, S.; Liu, Y.; Yu, G.; Guan, J.; Pan, C.; Du, Y.; Xiong, X.; Wang, Z. Facile preparation of dibenzoheterocycle-functional nanoporous polymeric networks with high gas uptake capacities. *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2014**, *47*, 2875–2882.
- (99) Chen, Q.; Liu, D.-P.; Luo, M.; Feng, L.-J.; Zhao, Y.-C.; Han, B.-H. Nitrogen containing microporous conjugated polymers via carbazole-based oxidative coupling polymerization: Preparation, porosity, and gas uptake. *Small* **2014**, *10*, 308–315.
- (100) Yang, X.; Yu, M.; Zhao, Y.; Zhang, C.; Wang, X.; Jiang, J.-X. Remarkable gas adsorption by carbonized nitrogen-rich hypercrosslinked porous organic polymers. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 15139–15145.
- (101) Martin, C. F.; Stockel, E.; Clowes, R.; Adams, D. J.; Cooper, A. I.; Pis, J. J.; Rubiera, F.; Pevida, C. Hypercrosslinked organic polymer networks as potential adsorbents for precombustion CO₂ capture. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 5475–5483.
- (102) Zhang, D.; Tao, L.; Ju, J.; Wang, Y.; Wang, Q.; Wang, T. Postmodification of linear poly-p-phenylenes to prepare hyper-crosslinked polymers: Tuning the surface areas by molecular weight. *Polymer* **2015**, *60*, 234–240.
- (103) Luo, Y.; Zhang, S.; Ma, Y.; Wang, W.; Tan, B. Microporous organic polymers synthesized by self-condensation of aromatic hydroxymethyl monomers. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 1126–1131.
- (104) Chen, L.; Yang, Y.; Jiang, D. CMPs as scaffolds for constructing porous catalytic frameworks a Built-in heterogeneous catalyst with high activity and selectivity based on nanoporous metalloporphyrin polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9138–9143.
- (105) Xu, Y.; Jin, S.; Xu, H.; Nagai, A.; Jiang, D. Conjugated microporous polymers: Design, synthesis and application. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8012–8031.
- (106) Rose, M.; Boehlmann, W.; Sabo, M.; Kaskel, S. Element-organic frameworks with high permanent porosity. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2008**, 2462–2464.
- (107) Rose, M.; Notzon, A.; Heitbaum, M.; Nickerl, G.; Paasch, S.; Brunner, E.; Glorius, F.; Kaskel, S. N-Heterocyclic carbene containing element organic frameworks as heterogeneous organocatalysts. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2011**, *47*, 4814–4816.

- (108) Fritsch, J.; Rose, M.; Wollmann, P.; Boehlmann, W.; Kaskel, S. New element organic frameworks based on Sn, Sb, Bi, with permanent porosity and high catalytic activity. *Materials* **2010**, *3*, 2447–2462.
- (109) Ben, T.; Ren, H.; Ma, S.; Cao, D.; Lan, J.; Jing, X.; Wang, W.; Xu, J.; Deng, F.; Simmons, J. M.; Qiu, S.; Zhu, G. Targeted synthesis of a porous aromatic framework with high stability and exceptionally high surface area. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9457–9460, S9457/1–S9457/16.
- (110) Yuan, Y.; Sun, F.; Zhang, F.; Ren, H.; Guo, M.; Cai, K.; Jing, X.; Gao, X.; Zhu, G. Targeted synthesis of porous aromatic frameworks and their composites for versatile, facile, efficacious, and durable antibacterial polymer coatings. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2013**, *25*, 6619–6624.
- (111) Thomas, J. M. H.; Trewin, A. Amorphous PAF1: Guiding rational design of ultraporous materials. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 19712–19722.
- (112) Ben, T.; Qiu, S. Porous aromatic frameworks: Synthesis, structure and functions. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 17–26.
- (113) Wang, W.; Yuan, Y.; Sun, F.; Zhao, M.; Ren, H.; Zhu, G. Novel porous aromatic framework with excellent separation capability of CO₂ in N₂ or CH₄. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2014**, *30*, 1018–1021.
- (114) Huang, L.; Yang, X.; Cao, D. From inorganic to organic strategy to design porous aromatic frameworks for high capacity gas storage. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 3260–3267.
- (115) Zulfiqar, S.; Sarwar, M. I.; Yavuz, C. T. Melamine based porous organic amide polymers for CO₂ capture. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 52263–52269.
- (116) Rajput, L.; Banerjee, R. Mechanochemical synthesis of amide functionalized porous organic polymers. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 2729–2732.
- (117) Suresh, V. M.; Bonakala, S.; Atreya, H. S.; Balasubramanian, S.; Maji, T. K. Amide functionalized microporous organic polymer (AmMOP) for selective CO₂ sorption and catalysis. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 4630–4637.
- (118) Zulfiqar, S.; Awan, S.; Karadas, F.; Atilhan, M.; Yavuz, C. T.; Sarwar, M. I. Amidoxime porous polymers for CO₂ capture. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 17203–17213.
- (119) Nakanishi, T. *Supramolecular soft matter: Applications in materials and organic electronics*; John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2011.
- (120) Xie, L.-H.; Suh, M. P. High CO₂ capture ability of a porous organic polymer with bifunctionalized carboxy and triazole groups. *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 11590–11597.
- (121) Neti, V. S. P. K.; Wang, J.; Deng, S.; Echegoyen, L. High and selective CO₂ adsorption by a phthalocyanine nanoporous polymer. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 10284–10288.
- (122) Jin, Y.; Zhu, Y.; Zhang, W. Development of organic porous materials through Schiff-base chemistry. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 1484–1499.
- (123) Schwab, M. G.; Fassbender, B.; Spiess, H. W.; Thomas, A.; Feng, X. L.; Mullen, K. Catalyst-free preparation of melamine-based microporous polymer networks through Schiff base chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7216–+.
- (124) Pandey, P.; Katsoulidis, A. P.; Eryazici, I.; Wu, Y. Y.; Kanatzidis, M. G.; Nguyen, S. T. Imine linked microporous polymer organic frameworks. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4974–4979.
- (125) Li, G.; Zhang, B.; Yan, J.; Wang, Z. Micro- and mesoporous poly(Schiff-base)s constructed from different building blocks their adsorption behaviors towards organic vapors and CO₂ gas. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 18881–18888.
- (126) Ma, J.; Wang, M.; Du, Z.; Chen, C.; Gao, J.; Xu, J. Synthesis and properties of furan-based imine-linked porous organic-frameworks. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 2346–2349.

- (127) Neti, V. S. P. K.; Wu, X.; Deng, S.; Echegoyen, L. Selective CO₂ capture in an imine linked porphyrin porous polymer. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4566–4569.
- (128) Wang, J.; Senkovska, I.; Oschatz, M.; Lohe, M. R.; Borchardt, L.; Heerwig, A.; Liu, Q.; Kaskel, S. Highly porous nitrogen doped polyimine-based carbons with adjustable microstructures for CO₂ capture. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 10951–10961.
- (129) Wang, J.; Senkovska, I.; Oschatz, M.; Lohe, M. R.; Borchardt, L.; Heerwig, A.; Liu, Q.; Kaskel, S. Imine-linked polymer derived nitrogen-doped microporous carbons with excellent CO₂ capture properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 3160–3167.
- (130) Zhu, Y.; Long, H.; Zhang, W. Imine-linked porous polymer frameworks with high small gas (H₂, CO₂, CH₄, C₂H₂) uptake and CO₂/N₂ selectivity. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1630–1635.
- (131) Bhunia, M. K.; Das, S. K.; Pachfule, P.; Banerjee, R.; Bhaumik, A. Nitrogen-rich porous covalent imine network (CIN) material as an efficient catalytic support for CC-coupling reactions. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1304–1311.
- (132) A, P. H.; Hyun, J. S.; Joonho, P.; P, C. D.; Yousung, J.; T, Y. C.; Ali, C. Unprecedented high-temperature CO₂ selectivity in N₂-phobic nanoporous covalent organic polymers. *Nat Commun* *4*, 1357.
- (133) Arab, P.; Rabbani, M. G.; Sekizkardes, A. K.; Islamoglu, T.; El-Kaderi, H. M. Copper(I)-catalyzed synthesis of nanoporous azo-linked polymers: Impact of textural properties on gas storage and selective carbon dioxide capture. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1385–1392.
- (134) Lu, J.; Zhang, J. Facile synthesis of azo-linked porous organic frameworks via reductive homocoupling selective CO₂ capture. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 13831–13834.
- (135) Zhao, R.; Tan, C.; Xie, Y.; Gao, C.; Liu, H.; Jiang, Y. One step synthesis of azo compounds from nitroaromatics and anilines. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 3805–3809.
- (136) McKeown, N. B.; Budd, P. M.; Book, D. Microporous polymers as potential hydrogen storage materials. *Macromol Rapid Commun* **2007**, *28*, 995–1002.
- (137) Rabbani, M. G.; Sekizkardes, A. K.; El-Kadri, O. M.; Kaafarani, B. R.; El-Kaderi, H. M. Pyrene-directed growth of nanoporous benzimidazole-linked nanofibers and their application to selective CO₂ capture and separation. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 25409–25417.
- (138) Jackson, K. T.; Rabbani, M. G.; Reich, T. E.; El-Kaderi, H. M. Synthesis of highly porous borazine-linked polymers and their application to H₂, CO₂, and CH₄ storage. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2775–2777.
- (139) Hug, S.; Mesch, M. B.; Oh, H.; Popp, N.; Hirscher, M.; Senker, J.; Lotsch, B. V. A fluorene based covalent triazine framework with high CO₂ and H₂ capture and storage capacities. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 5928–5936.
- (140) Mendoza-Cortes, J. L.; Goddard, W. A.; Furukawa, H.; Yaghi, O. M. A covalent organic framework that exceeds the DOE 2015 volumetric target for H₂ uptake 298 K. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2671–2675.
- (141) Kalidindi, S. B.; Oh, H.; Hirscher, M.; Esken, D.; Wiktor, C.; Turner, S.; Van Tendeloo, G.; Fischer, R. A. Metal@COFs: Covalent organic frameworks as templates for Pd nanoparticles and hydrogen storage properties of Pd@COF102 hybrid material. *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 10848–10856, S10848/1–S10848/15.
- (142) Xiang, Z.; Cao, D. Porous covalent-organic materials: Synthesis, cleanEnergy application and design. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 2691–2718.
- (143) Makal, T. A.; Li, J.-R.; Lu, W.; Zhou, H.-C. Methane storage advanced porous materials. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7761–7779.

- (144) Furukawa, H.; Yaghi, O. M. Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8875–8883.
- (145) Bhunia, A.; Vasylyeva, V.; Janiak, C. From supramolecular tetranitrile to a porous covalent triazine-based framework with high gas uptake capacities. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2013**, *49*, 3961–3963.
- (146) Ben, T.; Pei, C.; Zhang, D.; Xu, J.; Deng, F.; Jing, X.; Qiu, S. Gas storage in porous aromatic frameworks (PAFs). *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3991–3999.
- (147) Konstas, K.; Taylor, J. W.; Thornton, A. W.; Doherty, C. M.; Lim, W. X.; Bastow, T. J.; Kennedy, D. F.; Wood, C. D.; Cox, B. J.; Hill, J. M.; Hill, A. J.; Hill, M. R. Lithiated porous aromatic frameworks with exceptional gas storage capacity. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 6639–6642, S6639/1–S6639/19.
- (148) Wu, S.; Gu, S.; Zhang, A.; Yu, G.; Wang, Z.; Jian, J.; Pan, C. A rational construction microporous imide-bridged covalent-organic polytriazines for high-enthalpy small gas absorption. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 878–885.
- (149) Wood, C. D.; Tan, B.; Trewin, A.; Su, F.; Rosseinsky, M. J.; Bradshaw, D.; Sun, Y.; Zhou, L.; Cooper, A. I. Microporous organic polymers for methane storage. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2008**, *20*, 1916–1921.
- (150) Tedds, S.; Walton, A.; Broom, D. P.; Book, D. Characterisation of porous hydrogen storage materials: carbons, zeolites, MOFs and PIMs. *Faraday Discuss.* **2011**, *151*, 75–94.
- (151) Dawson, R.; Stockel, E.; Holst, J. R.; Adams, D. J.; Cooper, A. I. Microporous organic polymers carbon dioxide capture. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4239–4245.
- (152) Lu, W.; Yuan, D.; Sculley, J.; Zhao, D.; Krishna, R.; Zhou, H.-C. Sulfonate-grafted porous polymer networks for preferential CO₂ adsorption at low pressure. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18126–18129.
- (153) Kaur, P.; Hupp, J. T.; Nguyen, S. T. Porous organic polymers in catalysis: opportunities and challenges. *ACS Catal.* **2011**, *1*, 819–835.
- (154) Lin, S.; Hou, Y.; Deng, X.; Wang, H.; Sun, S.; Zhang, X. A triazine based-covalent organic framework/palladium hybrid for one-pot silicon-based cross-coupling of silanes aryl iodides. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 41017–41024.
- (155) Zhang, K.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Nguyen, S. T. Complete double epoxidation of divinylbenzene using Mn(porphyrin)-based porous organic polymers. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4859–4866.
- (156) Jiang, X.; Zhao, W.; Wang, W.; Zhang, F.; Zhuang, X.; Han, S.; Feng, X. One-pot approach to Pd-loaded porous polymers with properties tunable by oxidation state of the phosphoruscore. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 6351–6357.
- (157) Balaji, S. D.; Sharath, K.; Pradip, P.; Rahul, K. R.; Rahul, B. Bifunctional covalent organic frameworks two dimensional organocatalytic micropores. *Chem Commun (Camb)* **2011**, *51*, 310–3.
- (158) Du, X.; Sun, Y.; Tan, B.; Teng, Q.; Yao, X.; Su, C.; Wang, W. Troeger's base functionalized organic nanoporous polymer for heterogeneous catalysis. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2010**, *46*, 970–972.
- (159) Kundu, S. K.; Bhaumik, A. Pyrene Based Porous Organic Polymers as efficient catalytic Support for the synthesis of biodiesels at room temperature. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, *3*, 1715–1723.
- (160) Ding, S.-Y.; Gao, J.; Wang, Q.; Zhang, Y.; Song, W.-G.; Su, C.-Y.; Wang, W. Construction of covalent organic framework for catalysis: Pd/COFLZU1 in Suzuki-Miyaura coupling reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19816–19822.

- (161) Ma, P.; Lv, L.; Zhang, M.; Yuan, Q.; Cao, J.; Zhu, C. Synthesis of catalytically active porous organic polymer from iron phthalocyanine and diimide building blocks. *J. Porous Mater.* **2015**, Ahead of Print.
- (162) Kailasam, K.; Schmidt, J.; Bildirir, H.; Zhang, G.; Blechert, S.; Wang, X.; Thomas, A. Room temperature synthesis of heptazine-based microporous polymer networks as photocatalysts for hydrogen evolution. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 1008–1013.
- (163) Wan, S.; Guo, J.; Kim, J.; Ihee, H.; Jiang, D. A photoconductive covalent organic framework self-condensed arene cubes composed of eclipsed 2D polypyrene sheets for photocurrent generation. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5439–5442.
- (164) Ding, X.; Chen, L.; Honsho, Y.; Feng, X.; Saengsawang, O.; Guo, J.; Saeki, A.; Seki, S.; Irle, S.; Nagase, S.; Parasuk, V.; Jiang, D. An n-channel two dimensional covalent organic framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14510–14513.
- (165) Dogru, M.; Handloser, M.; Auras, F.; Kunz, T.; Medina, D.; Hartschuh, A.; Knochel, P.; Bein, T. A photoconductive thienothiophene based covalent organic framework showing Charge transfer towards included fullerene. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 2920–2924.
- (166) Altarawneh, S.; Nahar, L.; Arachchige, I. U.; El-Ballouli, A. O.; Hallal, K. M.; Kaafarani, B. R.; Rabbani, M. G.; Arvapally, R. K.; El-Kaderi, H. M. Highly porous and photoluminescent pyrene-quinoxaline-derived benzimidazole-linked polymers. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 3006–3010.
- (167) Popp, N.; Homburg, T.; Stock, N.; Senker, J. Porous imine based networks with protonated imine linkages carbon dioxide separation from mixtures with nitrogen and methane. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 18492–18504.
- (168) Duncan, N. C.; Hay, B. P.; Hagaman, E. W.; Custelcean, R. Thermodynamic, kinetic, and structural factors in the synthesis of imine-linked dynamic covalent frameworks. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 53–64.
- (169) HEAD, D. L.; MCCARTY, C. G. Thermal decomposition of DMSO. *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1405–1408.
- (170) Mesangeau, C.; Yous, S.; Peres, B.; Lesieur, D.; Besson, T. Pictet- Spengler heterocyclizations via microwave-assisted degradation of DMSO. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2465–2468.
- (171) Traynelis, V. J.; Hergenrother, W. L. Decomposition of dimethyl sulfoxide aided by ethyleneglycol, acetamide, and related compounds. *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 221–2.
- (172) Kuhn, P.; Thomas, A.; Antonietti, M. Toward tailorable porous organic polymer networks: A high temperature dynamic polymerization scheme based on aromatic nitriles. *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2009**, *42*, 319–326.
- (173) Manecke, G.; Woehrle, D. Synthesis semiconducting properties of some complexes and their polymeric products. II. Polymers with phthalocyanin and triazine structure. *Makromol. Chem.* **1968**, *120*, 176–91.
- (174) Wisser, F. M.; Eckhardt, K.; Wisser, D.; Boehlmann, W.; Grothe, J.; Brunner, E.; Kaskel, S. Tailoring pore structure and properties of functionalized porous polymers by cyclotrimerization. *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2014**, *47*, 4210–4216.
- (175) Xu, C.; Hedin, N. Synthesis of microporous organic polymers high CO₂ over N₂ selectivity and CO₂ adsorption. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 3406–3414.
- (176) Thommes, M.; Smarsly, B.; Groenewolt, M.; Ravikovitch, P. I.; Neimark, A. V. Adsorption hysteresis of nitrogen and argon in pore networks and characterization of novel micro- and mesoporous silicas. *Langmuir* **2006**, *22*, 756–764.

- (177) Jeromenok, J.; Weber, J. Restricted access: On the nature of adsorption/desorption hysteresis in amorphous, microporous polymeric Materials. *Langmuir* **2013**, *29*, 12982–12989.
- (178) Li, C.; Qiu, W.; Shi, W.; Song, H.; Bai, G.; He, H.; Li, J.; Zaworotko, M. J. A pcu-type metal-organic framework based on covalently quadruple cross-linked supramolecular building blocks (SBBs): structure and adsorption properties. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 1929–1932.
- (179) Serre, C.; Bourrelly, S.; Vimont, A.; Ramsahye, N. A.; Maurin, G.; Llewellyn, P. L.; Daturi, M.; Filinchuk, Y.; Leynaud, O.; Barnes, P.; Ferey, G. An explanation for the very large breathing effect of a metal-organic framework during CO₂ adsorption. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2007**, *19*, 2246–2251.
- (180) Lin, W.-H.; Chung, T.-S. Gas permeability, diffusivity, solubility, and aging characteristics of 6FDA-durene polyimide membranes. *J. Membr. Sci.* **2001**, *186*, 183–193.
- (181) Rose, M.; Klein, N.; Senkovska, I.; Schrage, C.; Wollmann, P.; Boehlmann, W.; Boehringer, B.; Fichtner, S.; Kaskel, S. A new route to porous monolithic organic frameworks via cyclotrimerization. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 711–716.
- (182) Wang, W.; Yuan, Y.; Sun, F.-X.; Zhu, G.-S. Targeted synthesis of a novel porous aromatic frameworks with selective separation of CO₂/CH₄ and CO₂/N₂. *Chin. Chem. Lett.* **2014**, *25*, 1407–1410.
- (183) Liang, X.; Zheng, W.; Wong, N.-B.; Li, J.; Tian, A. Theoretical study on the mechanism of keto-enol isomerization for cyanuric acid and cyameluric acid. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2004**, *672*, 151–159.
- (184) Prabhakaran, M.; Prabakaran, A. R.; Srinivasan, S.; Gunasekaran, S. Experimental and theoretical spectroscopic analysis, HOMO-LUMO, NBO studies of cyanuric chloride. *Spectrochim. Acta, Part A* **2014**, *127*, 454–462.
- (185) Schwab, M.; Daniel, C.; Xinliang, F.; Katharina, L.; Klaus, M. Preparation of microporous melamine-based polymer networks in a anhydrous high-temperature miniemulsion. *Macromol Rapid Commun* **2014**, *32*, 1798–803.
- (186) Yang, G.; Han, H.; Du, C.; Luo, Z.; Wang, Y. Facile synthesis of melamine-based porous polymer networks and their application for removal of aqueous mercury ions. *Polymer* **2010**, *51*, 6193–6202.
- (187) Gund, S. H.; Shelkar, R. S.; Nagarkar, J. M. An efficient catalyst-free and chemoselective synthesis of azobenzenes from nitrobenzenes. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 42947–42951.
- (188) Zhu, Y.; Zhang, W. Reversible tuning of pore size and CO₂ adsorption in azobenzene functionalized porous organic polymers. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 4957–4961.
- (189) Li, G.; Zhang, B.; Yan, J.; Wang, Z. Tetraphenyladamantane-based polyaminals for highly efficient captures of CO₂ and organic vapors. *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2014**, *47*, 6664–6670.
- (190) Neti, V. S. P. K.; Wu, X.; Peng, P.; Deng, S.; Echegoyen, L. Synthesis of a benzothiazole nanoporous polymer for selective CO₂ adsorption. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 9669–9672.
- (191) Gomes, R.; Bhanja, P.; Bhaumik, A. A triazine based covalent organic polymer for efficient CO₂ adsorption. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2015**, *51*, 10050–10053.
- (192) Bhunia, A.; Boldog, I.; Moeller, A.; Janiak, C. Highly stable nanoporous covalent triazine-based frameworks with an adamantane core for carbon dioxide sorption and separation. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 14990–14999.
- (193) Zhao, H.; Jin, Z.; Su, H.; Jing, X.; Sun, F.; Zhu, G. Targeted synthesis of a 2D ordered porous organic framework for drug release. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2011**, *47*, 6389–6391.

- (194) Sekizkardes, A. K.; Altarawneh, S.; Kahveci, Z.; Islamoglu, T.; El-Kaderi, H. M. Highly selective CO₂ capture by triazine-based benzimidazole-linked polymers. *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2014**, *47*, 8328–8334.
- (195) Xiang, Z.; Zhou, X.; Zhou, C.; Zhong, S.; He, X.; Qin, C.; Cao, D. Covalent organic polymers for carbon dioxide capture. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 22663–22669.
- (196) Xiong, S.; Fu, X.; Xiang, L.; Yu, G.; Guan, J.; Wang, Z.; Du, Y.; Xiong, X.; Pan, C. Liquid acid catalysed fabrication nanoporous 1,3,5-triazine frameworks with efficient and selective CO₂ uptake. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 3424–3431.
- (197) M. J. Frisch, G. W. Trucks H. B. Schlegel G. E. Scuseria M. A. Robb J. R. Cheeseman G. Scalmani V. Barone B. Mennucci G. A. Petersson H. Nakatsuji M. Caricato X. Li H. P. Hratchian A. F. Izmaylov J. Bloino G. Zheng J. L. Sonnenberg M. Hada M. Ehara K. Toyota R. Fukuda J. Hasegawa M. Ishida T. Nakajima Y. Honda O. Kitao H. Nakai T. Vreven J. A. Montgomery Jr. J. E. Peralta F. Ogliaro M. Bearpark J. J. Heyd E. Brothers K. N. Kudin V. N. Staroverov R. Kobayashi J. Normand K. Raghavachari A. Rendell J. C. Burant S. S. Iyengar J. Tomasi M. Cossi N. Rega J. M. Millam M. Klene J. E. Knox J. B. Cross V. Bakken C. Adamo J. Jaramillo R. Gomperts R. E. Stratmann O. Yazyev A. J. Austin R. Cammi C. Pomelli J. W. Ochterski R. L. Martin K. Morokuma V. G. Zakrzewski G. A. Voth P. Salvador J. J. Dannenberg S. Dapprich A. D. Daniels O. Farkas J. B. Foresman J. V. Ortiz J. Cioslowski; Fox, D. J. *Gaussian09, Revision A.02, Gaussian, Inc*; Wallingford CT, 2009.
- (198) Wolinski, K.; Hinton, J. F.; Pulay, P. Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251–60.

Kapitel 9

(Eidesstattliche) Versicherungen und Erklärungen

(§ 5 Nr. 4 PromO)

Hiermit erkläre ich, dass keine Tatsachen vorliegen, die mich nach den gesetzlichen Bestimmungen über die Führung akademischer Grade zur Führung eines Doktorgrades unwürdig erscheinen lassen.

(§ 8 S.2 Nr. 5 PromO)

Hiermit erkläre ich mich damit einverstanden, dass die elektronische Fassung meiner Dissertation unter Wahrung meiner Urheberrechte und des Datenschutzes einer gesonderten Überprüfung hinsichtlich eigenständiger Anfertigung der Dissertation unterzogen werden kann.

(§ 8 S.2 Nr. 7 PromO)

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, dass ich die Dissertation selbständig verfasst und keine anderen als die mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

(§ 8 S. 2 Nr. 8 PromO)

Ich habe die Dissertation nicht bereits zur Erlangung eines akademischen Grades anderweitig eingereicht und habe auch nicht bereits diese oder eine gleichartige Doktorprüfung endgültig nicht bestanden.

(§ 8 S. 2 Nr. 9 PromO)

Hiermit erkläre ich, dass ich keine Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. -vermittlern in Anspruch genommen habe und auch künftig nicht nehmen werde.

Ort, Datum, Unterschrift